Spectrophotometrische Untersuchungen

über die Einwirkung von

Salzsäure auf einige Substitutionsprodukte des Fuchsins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

C. Haacke
aus Wüstewaltersdorf in Schlesien.

Plieningen.
Druck von Friedrich Find.
1894.

Spectrophotometrische Untersuchungen

über die Einwirkung von

Salzsäure auf einige Substitutionsprodukte des Fuchsins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

C. Haacke
aus Wüstewaltersdorf in Schlesien.

Plieningen.
Druck von Friedrich Find.
1894.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0072

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. *Lothar v. Meyer* wurde vorliegende Arbeit im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Für die Unterstützungen, die Herr Prof. Dr. *Lothar v. Meyer* mir bei meinen Untersuchungen zu Teil werden liess, sei mir noch besonders gestattet, meinen innigsten Dank auszusprechen. Ebenso erlaube ich mir für das, im Verlaufe meiner Studien von meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. *Lothar v. Meyer* und Herrn Professor Dr. *Karl Seubert* entgegengebrachte Wohlwollen nochmals herzlichst zu danken.

Nachdem *Weigle* [1]) und *Theurer* [2]) im hiesigen Laboratorium die Massenwirkung von Salzsäure auf Fuchsin und Parafuchsin untersucht und gefunden hatten, dass durch Zusatz von wechselnden Mengen Salzsäure drei verschiedene Verbindungen entstehen, von denen nur zwei gefärbt sind und welche bisher als ein- zwei- und dreifachsaures Salz bezeichnet wurden, schien es von Interesse festzustellen, ob die Substitutionsprodukte ein ähnliches Verhalten zeigen.

Aus diesem Grunde wurde mir von meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Lothar v. Meyer* die Aufgabe zu Teil, zu untersuchen, wie sich die Substitutionsprodukte verhalten und ferner festzustellen, in welcher Weise sich die Absorptionskonstanten der Farbstoffe und somit auch deren Färbungen bei Substitutionen in der Amidogruppe ändern.

Durch die Güte der badischen Anilin- und Sodafabrik wurden mir diesbezügliche Präparate zur Verfügung gestellt, und es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle noch dafür meinen besonderen Dank auszusprechen.

---

1) Tübingen, Inaug.-Diss. 1890; Zeitschrift für phys. Chemie 11, 227 1893 und Nachtrag daselbst 11, 426.

2) Tübingen, Inaug.-Diss. 1893.

Sämtliche Präparate waren blaue Farbstoffe, teils Chlorhydrate, teils Natrium-Sulfonate, die aber alle — eine Folge des Aussalzens der Farbstoffe — geringe Mengen Kochsalz enthielten. Ehe ich daher mit meinen Untersuchungen beginnen konnte, musste das Kochsalz entfernt werden, was mir nach vielen vergeblichen Versuchen, die zu beschreiben mir erlassen bleiben möge, endlich dadurch gelang, dass ich den Farbstoff mit absolutem Alkohol ausschüttelte, schnell durch ein trockenes Filter filtrierte und die so erhaltene Lösung in gelinder Wärme verdunsten liess. Der sich abscheidende Farbstoff hatte die gewünschte Reinheit, wie dies jede der Beobachtung vorhergehende Chlor- resp. Schwefelsäurebestimmung zeigt. Da, analog dem Fuchsin, diese Farbstoffe ebenfalls durch das Licht angegriffen wurden, nahm ich die Herstellung der Lösungen nur in aussen geschwärzten Kölbchen vor.

Die Untersuchungen wurden mit dem verbesserten Hüfnerschen Spektrophotometer [1]) ausgeführt.

Um bei den Untersuchungen der sauren Farbstofflösungen nicht Gefahr zu laufen, den Nicol durch die Salzsäuredämpfe anzugreifen, liess ich vor demselben eine durchbrochene Kapsel anbringen, deren Durchbrechung von einem dünnen planparallelen Glasplättchen verschlossen war, welches über Nicol und Rauchglas hinweg reichte. Die Genauigkeit der Untersuchungen wurde dadurch, wie angestellte Versuche ergaben, nicht beeinträchtigt. Die zu den Versuchen dienenden *Schulz*'schen Glaszellen konnten durch eingeschliffene Glasstöpsel verschlossen werden und hatten folgende Dimensionen:

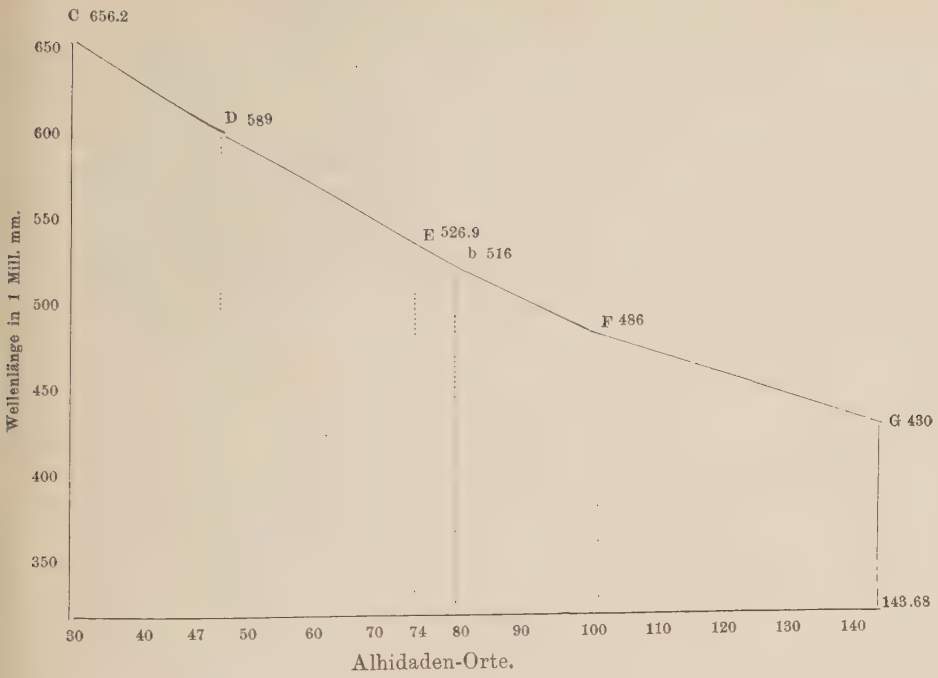
Klotz	Dicke	log
a (I)	1.97812 cm	0.29625
b (II)	1.06395 „	0.02692
c (III)	0.49138 „	9.69142 — 10.

Für die Bestimmung des Ortes der *Frauenhofer*'schen Linien, die ich seiner Zeit mit *Theurer* [2]) für den Alhidadenkreis des Apparates festlegte, verweise ich auf dessen Dissertation. Nachstehend folgt nochmals die betreffende Skizze.

---

1) Journal für prakt. Chemie. Neue Folge 16, pag. 301—305. Zeitschrift für physik. Chemie 3, 562 ff.

2) Theurer Dissertation, Tübingen 1893.



Alle Angaben beziehen sich auf die Mitte des ausgeschnittenen Spektralbezirkes. Die Breite des Spaltes betrug 15 Teilstriche der Schraube = $^3/_{80}$ mm = 0.0375 mm. Die Breite des ausgeschnittenen Spektralstreifens 0.75; rechter Schieber 0 auf 0, linker 0 auf 0.75. Abgelesen wurde in beiden Quadranten und zwar mehrere Male, je nachdem grössere oder kleinere Winkel zu beobachten waren. Die den Untersuchungen zu Grunde liegenden mathematischen Betrachtungen sollen hier nicht nochmals wiederholt werden, es mag genügen, wenn ich die zur Berechnung notwendigen Formeln kurz anführe.

Für die Bestimmung des Extinktionskoëfficienten e gilt folgende Formel:

$$\text{I. } e = \frac{-2 \log \cos \alpha}{m},$$

in welcher durch α der abgelesene Winkel und durch m die Klotzdicke ausgedrückt wird.

Für die Konstante A hat man die Gleichung:

$$\text{II. } A = \frac{c}{e}$$

Hier bezeichnet c die immer bekannte Conzentration (d. i. Gramme im Liter) und e den gefundenen Extinktionskoëfficienten.

Sind auf diese Weise die Konstanten für den Farbstoff und sein saures Salz festgestellt und will man nun wissen, welche Conzentrationen die Farbstofflösungen, mittels der gefundenen Werte ausgerechnet, haben, so kommen folgende beide Formeln in Anwendung.

Für das Fuchsin [1]) ist die Conzentration

$$\text{III. } x = \frac{ac\ (E'd - Eb)}{ad - bc} \text{ und}$$

für das saure Salz [1]) die Conzentration

$$\text{IV. } y = \frac{bd\ (Ea - E'c)}{ad - bc}$$

Es bedeuten hier

für die Spektralstelle 60

a das Absorptionsverhältnis des Fuchsins

b das Absorptionsverhältnis des sauren Salzes

E die gemessene Summe der Extinktionskoëfficienten beider Salze

und für die Spektralstelle 70

c das Absorptionsverhältnis des unverbundenen Fuchsins

d das Absorptionsverhältnis des sauren Salzes

E' die gemessene Summe der Extinktionskoëfficienten beider Salze.

Bei allen meinen Untersuchungen verfuhr ich in der Weise, dass ich zunächst den Extinktionskoëfficienten für zwei verschiedene Spektralregionen bestimmte. Alsdann stellte ich nach Formel II die Konstanten für das Fuchsin und sein saures Salz fest und ermittelte mit Hülfe der gefundenen Werte die gegenseitigen Conzentrationen nach Formeln III und IV. Zum Schluss wurden Mischungen beider Stoffe bereitet, hievon die Extinktionskoëfficienten gesucht und dann ebenfalls nach Formel III und IV der Gehalt

1) Da der Streit über die Constitution der Fuchsine und ihrer Salze zur Zeit noch unentschieden ist, so will ich im folgenden den nur ein Chloratom enthaltenden Farbstoff allgemein als *„das Fuchsin"*, die ungefärbte Verbindung als solche und endlich das bisher dreifachsaures genannte Salz kurz als *„saures Salz"* bezeichnen.

an Fuchsin und saurem Salz berechnet. Die noch fehlenden Mengen Farbstoff wurden dann, als farbloses Salz in Rechnung gesetzt [1]).

Als Lösungsmittel für die Farbstoffe diente einerseits 50% Alkohol, andererseits, abweichend von *Theurer*, wässerige Salzsäure. Der wässerigen Salzsäure gab ich deshalb den Vorzug, weil in einzelnen Fällen überhaupt nur konzentrierte wässerige Salzsäure das saure Salz zu bilden vermochte. Nur bei Untersuchung der Gemische kam, um vergleichbare Resultate zu erhalten, alkoholische Salzsäure zur Verwendung.

I.

Tetraaethyl-diphenyl-p-rosanilin-Chlorhydrat.

Die Reinheit des zu untersuchenden Präparates ergab nachstehende Cl Bestimmung:

0.5370 g Farbstoff entsprachen 0.01315 g Ag Cl

berechnet	Differenz	gefunden
6.04%	0.01%	6.05%.

Um zunächst die günstigsten Spektralbezirke zur Beobachtung zu finden, suchte ich die Absorption des Farbstoffes im Spektrum zu ermitteln. Zu diesem Zweck löste ich 0.0125 g Farbstoff in 250 ccm 50% Alkohol auf, verdünnte 1 ccm dieser Lösung mit 10 ccm obigen Alkohols und beobachtete bei verschiedenen Alhidadenstellungen die Absorption durch Messung der Winkel.

Um trotz der verschiedenen Conzentrationen der untersuchten Farbstoffe in Bezug auf die Absorption doch vergleichbare Resultate zu erhalten, stellte ich die Absorptionskurven in der Weise her, dass ich auf einem Achsenkreuze als Abscissen die Alhidadenorte nebst den zugehörigen Wellenlinien und den *Frauenhofer*'schen Linien auftrug, während als Ordinaten nicht, wie dies *Theurer* in seiner Dissertation gethan, die Extinktionskoëfficienten selbst, sondern dieselben dividiert durch die Conzentration, also der reciproke Wert $\frac{1}{A} = \frac{\varepsilon}{c}$, ausgerechnet und eingetragen wurde.

Diese Berechnung des Extinktionskoëfficienten auf die Conzentration 1 wurde bei allen Farbstoffen angewendet und es war somit ein Mittel an die Hand gegeben, vergleichende Betrachtungen

1) Weigle, Diss. pag. 43; Zeitschr. für phys. Chemie 11, 237.

über die Intensität der Farbstoffe anstellen zu können. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind am Schlusse der Abhandlung in Tabellen zusammengestellt und auf Tafel I graphisch wiedergegeben. Die als Ordinaten aufgetragenen Werte von $\frac{1}{A} = \frac{\varepsilon}{c}$ geben in Centimetern die Dicke derjenigen Schicht einer Lösung von der Conzentration 1 (d. i. 1 g im Liter) an, welche die Intensität des durchgehenden Lichtes auf $^1/_{10}$ vermindern würde. Sie sind also ein Maass für diese Intensität und damit auch für die Farbe der Lösung.

Aehnlich dem von *Theurer* untersuchten Hexamethyl-p-rosanilin zeigt dieser Farbstoff eine vom Blau bis Gelb zunehmende Absorption, welche plötzlich nach Rot hin abfällt. Als günstigste Beobachtungsbezirke erschienen die Spektralstellen bei D, doch zog ich diesen die zwischen D—E gelegenen Spektralregionen vor, da mein Auge nach verschiedenen Versuchen in dem grellen Gelb zu schnell ermüdete.

Meine Beobachtungsorte entsprachen den Alhidadenstellungen $\alpha = 55$ und $\alpha = 70$.

Zur

Bestimmung der Konstanten für das Fuchsin

stellte ich mir aus der Lösung 0.0125 g in 250 ccm Alkohol folgende Conzentrationen her:

		Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 a	1 ccm Farbstofflösung 5 ccm 50% Alkohol .	0.008333
1 b	1 „ „ 8 „ „ .	0.005556
1 c	1 „ „ 10 „ „ .	0.004546

Die Beobachtungen ergaben:

	$\alpha = 55$	$\alpha = 70$	55 : 70	A (55)	A (70)
	e	e			
1 a	0.5794	0.2965	1.9543	0.01438	0.02811
1 b	0.3870	0.1982	1.9522	0.01435	0.02803
1 c	0.3155	0.1634	1.9430	0.01441	0.02799
			Mittel	0.01438	0.02804

Die annähernd gleichen Quotienten, besonders aber die gleichen Konstanten, berechtigten zu der Annahme einheitliche Lösungen untersucht zu haben, weshalb ich als Konstante das Mittel aus den 3 Beobachtungen nahm.

Ich erhielt somit für die Spektralstelle

$\alpha = 55$ A zu 0.01438 und
für $\alpha = 70$ A „ 0.02804.

Die Bestimmung der Konstanten für das saure Salz nahm ich, analog den Untersuchungen *Theurers*, mit einer alkoholischen Salzsäure vor, die im Liter, wie eine Titration ergab, 362.175 HCl enthält. Diese Salzsäure wurde in der Weise hergestellt, dass ich in 50% Alkohol Salzsäuregas unter beständiger Kühlung einleitete, um eine Bildung von Chloraethyl zu verhindern.

In dieser Salzsäure löste ich 0.0260 g Farbstoff auf, verdünnte auf 50 ccm mit obiger Säure und stellte mir aus der gelben Lösung folgende Mischung her:

1 ccm der 50% alkoholischen Salzsäurelösung wurden mit 10 ccm obiger Salzsäure verdünnt und beobachtet.

(Im Liter waren mithin 0.047272 g Farbstoff).

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$	$\alpha = 70$	55 : 70	A (55)	A (70)
0.5464	0.9807	0.5570	0.08651	0.04819.

Hiernach wären die Konstanten für

$\alpha = 55$ $= 0.08651$ und für
$\alpha = 70$ $= 0.04810$.

Um zu sehen, wie gross der Unterschied in den Konstanten sei, wenn ich an Stelle der alkoholischen Salzsäure wässerige Salzsäure zur Herstellung des dreifachsauren Salzes nähme, löste ich 0.0170 g Farbstoff in einer solchen von 436.44 HCl im Liter auf und verdünnte ebenfalls auf 50 ccm.

Die zur Beobachtung kommenden Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

			Farbstoff im Liter.
1 ccm	Farbstofflösung	10 ccm wässerige HCl	0.03091
1 „	„	15 „ „	0.02125
1 „	„	5 „ „	0.05667.

Das Resultat der Beobachtung war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55:70	A (55)	A (70)
0.3508	0.6388	0.5620	0.08610	0.04838
0.2438	0.4407	0.5613	0.08590	0.04821
0.6588	1.1642	0.5659	0.08601	0.04867
		Mittel	0.08601	0.04842.

Werfen wir einen Blick auf die Tabelle, so sieht man, dass auch hier die Quotienten und Konstanten fast gleich sind und somit einheitliche Lösungen zur Untersuchung vorgelegen haben. Ein Vergleich der hier gefundenen Konstanten mit den in alkoholischer Salzsäure gefundenen ergiebt fast keinen Unterschied, und ich nahm infolge dessen zur Herstellung der sauren Salzlösungen bei allen meinen Untersuchungen nur wässerige Salzsäure.

Der Versuch, mit weniger conzentrierter Salzsäure den Farbstoff vollständig in saures Salz überzuführen, misslang vollständig; denn eine Salzsäure von 282.64 HCl im Liter war nicht einmal im stande, die für die sauren Salze charakteristische rotgelbe Lösung hervorzubringen.

Mit Lösung 0.05667 g Farbstoff im Liter ermittelte ich noch, wie bei dem einfachsauren Salze die Absorptionskurve, die ebenfalls, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ein ähnliches Verhalten zeigt, wie das von *Theurer* untersuchte Hexamethyl-p-rosanilin.

Nachdem so die Konstanten für das Fuchsin und sein saures Salz festgestellt waren, konnte ich die gefundenen Resultate zur Berechnung des Gehaltes der entsprechenden Lösungen an unverändertem Fuchsin und saurem Salze nach der *Vierordt*'schen Formel benutzen.

Für diesen Farbstoff galten demnach in den Gleichungen folgende Werte:

$$a = 0.01438 \qquad c = 0.02804$$
$$b = 0.08601 \qquad d = 0.04842.$$

Die Ausrechnungen ergaben:

Angewendete Menge Fuchsin	Gefundene Mengen	Differenz
0.008334	0.008203	— 0.000131
0.005556	0.005457	— 0.000099
0.004545	0.004581	+ 0.000035
als saures Salz		
0.03091	0.03113	+ 0.00022
0.02125	0.02148	+ 0.00022
0.05667	0.05637	+ 0.00030.

Vergleicht man die gefundenen Resultate, so ergiebt sich, dass die Konstanten richtig, und dass die Annahme, einheitliche Lösungen untersucht zu haben, gerechtfertigt war.

Die gefundenen Absorptionskonstanten konnten deshalb zur Berechnung von solchen Lösungen verwendet werden, die sich aus Gemischen verschiedenartiger Salze zusammensetzten. Die Herstel-

lung dieser Lösungen geschah in der Weise, dass zu einer sauren Salzlösung wechselnde Mengen Salzsäure und Alkohol zugefügt wurden und zwar so, dass immer ein bestimmtes Volumen der Lösung entstand. Dadurch blieb die Conzentration bei den verschiedenen Lösungen an Farbstoff immer dieselbe, während sich nur der Gehalt der Salzsäure änderte.

Um hier analog zu verfahren, wie bei der Bestimmung der Konstanten für das einfachsaure Salz, musste eine alkoholische Salzsäure zur Verwendung kommen. Durch Einleiten von Salzsäuregas unter guter Kühlung in 50% Alkohol, erhielt ich eine Säure, die nach vollständiger Sättigung einen Gehalt von 757.375 HCl im Liter ergab.

In 50 ccm dieser Säure löste ich 0,0340 g Farbstoff und stellte damit folgende Mischungen her:

				Gehalt im Liter:	
				Farbstoff	HCl
1 ccm Lösung	9 ccm 50% Alkohol			0.06800	75.74
1 „ „	7 „ „ „	2 ccm alk. HCl		0.06800	227.31
1 „ „	6 „ „ „	3 „ „ „		0.06800	302.95
1 „ „	5 „ „ „	4 „ „ „		0.06800	378.69.

Schon die verschiedenen Farben der einzelnen Lösungen wiesen darauf hin, dass sie keine einheitlichen Verbindungen enthielten. Die Lösungen zeigten eine zum Teil blaugrüne, grüne und gelbgrüne Färbung. Auch die nachstehenden Beobachtungen bestätigten dieses, denn es ist absolut keine Gleichheit der Konstanten und Quotienten vorhanden.

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.7954	0.3933	0.2022	0.08549	0.1729
0.4857	0.5783	0.8398	0.1400	0.1186
0.5102	0.8105	0.6295	0.1333	0.08390
0.6362	1.1082	0.5928	0.1045	0.06192.

Berechnet man mit Hülfe dieser Werte den Gehalt an Fuchsin in Form der verschiedenen Verbindungen und setzt die noch fehlenden Mengen des Farbstoffes als farbloses Salz in Rechnung, so ergeben sich folgende Resultate:

Angewendete Menge		Berechnete Menge		Differenz
			als	als
Farbstoff	HCl	Fuchsin	saures Salz	farbloses Salz
0.06800	75,74	0.01163	0.00000	0.05637
0.06800	227,31	0.003247	0.02242	0.04233
0.06800	302,95	0.001090	0.03710	0.02981
0.06800	378,69	0.0006615	0.05204	0.01530.

In Prozenten

Fuchsin	Saures Salz	Farblose Verbindung
17.106 %	0.00 %	82.892 %
4.760 %	32.966 %	62.257 %
1.602 %	54.561 %	43.835 %
0.9738 %	76.528 %	22.50 %.

Vergleichen wir die bei diesem Farbstoff gefundenen Resultate mit denen des Hexamethyl-p-rosanilin, so kann ein ähnliches Verhalten nicht geleugnet werden. Die Absorption ist eine fast gleiche, wie die Tabelle zeigt, ebenso gilt auch das über die Bildung des farblosen Salzes gesagte.

Durch die Verdünnung mit Alkohol bildet sich auch hier nur wenig Fuchsin zurück, doch immerhin bedeutend mehr als bei dem Hexamethyl-p-rosanilin.

Dort entstanden bei einer Conzentration von 0.125 g Farbstoff und 15.1162 Salzsäure im Liter auf Zusatz von 30 ccm 50 % Alkohol nur 5.52 % einfachsaures Salz, während hier bei einer weit geringeren Farbstoffmenge und nur 9 ccm 50 % Alkohol 17.106 % einfachsaures Salz gebildet wurden. Ein vermehrter Salzsäurezusatz liess das Fuchsin sehr schnell abnehmen, während das saure Salz in keinem dazu stehenden Verhältnisse stieg. Die grössere Rückbildung von Fuchsin lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass dieser Farbstoff infolge der beiden Phenylgruppen einen saureren Charakter angenommen hat und daher die Salzsäure weniger festhält.

II.

Hexaaethyl-p-rosanilin-Chlorhydrat.

Das gereinigte Präparat ergab nachstehende Cl Bestimmung:

0.1975 g entsprachen 0.01434 Cl

berechnet 7.21 % gefunden 7.26 %

Differenz

+ 0.05.

Bestimmung der Konstanten für das Fuchsin.

0.1 g des Farbstoffes wurden in 500 ccm 50 % Alkohols gelöst und damit folgende Lösungen hergestellt:

					Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm	Lösung	30 ccm	50 %	Alkohol	0.0064516
1 „	„	40 „	„		0.0048781
1 „	„	50 „	„		0.0039215.

Die Beobachtung der Lösungen ergab folgende Resultate:

$\alpha = 60$ e	$\alpha = 70$ e	60 : 70	A (60)	A (70)
1.0228	0.6173	1.6563	0.006308	0.01045
0.7739	0.4729	1.6365	0.006303	0.01031
0.6308	0.3715	1.6979	0.006216	0.01055
		Mittel	0.006275	0.01044.

Da die Konstanten und Quotienten eine nahe Uebereinstimmung zeigten, konnte ich das Mittel aus den drei Beobachtungen als Konstante für das Fuchsin annehmen. Bei Beobachtung dieses Farbstoffes musste ich eine Aenderung der Alhidadenstellung von 55 auf 60 eintreten lassen, da die letzten Winkelablesungen bei dem vorhergehenden Farbstoff unsicher wurden. Alhidade 70 behielt ich jedoch bei, um am Ende meiner Untersuchungen vergleichbare Resultate zu haben. Mit Lösung 0.0039215 g Farbstoff im Liter stellte ich, wie schon früher beschrieben, die Absorptionskurve fest und verweise für deren Verlauf auf die Tabelle.

Bei

Bestimmung der Konstanten für das saure Salz

versuchte ich zunächst, ob nicht eine Salzsäure von geringerer Concentration schon eine Umwandlung in saures Salz hervorbrächte. Dies gelang mir schon bei einer Säure von 282.64 HCl im Liter; ein Beweis dafür, dass dieser Farbstoff basischer war, als der vorher beschriebene. Zur Herstellung der Lösungen löste ich 0.3590 g Farbstoff in 50 ccm obiger Salzsäure und 0.1125 g Farbstoff in derselben Säure und stellte mir folgende Zusammensetzungen her:

									Farbstoff im Ltr.
2 ccm	Lösung	(von	0.3590	g	in	50 ccm)	20 ccm	HCl	0.65273
4 „	„	„	0.1125	„	„	50 „	10 „	„	0.64285
4 „	„	„	0.1125	„	„	50 „	15 „	„	0.47367.

Die Beobachtungen ergaben folgende Werte:

$\alpha = 60$ e	$\alpha = 70$ e	60 : 70	A (60)	A (70)
0.2242	0.5026	0.4470	2.911	1.301
0.2130	0.4780	0.4502	3.018	1.345
0.1695	0.3794	0.4477	2.795	1.248
		Mittel	2.9080	1.2982

Bei der letzten Lösung ergiebt sich eine nicht unerhebliche Abweichung, die wohl daher rührte, dass hier Winkel von nur 47° 10′ 30″ beziehungsweise 65° 4′ 30″ beobachtet wurden. Die nach der *Vierordt*'schen Formel ausgerechnete Mengen der angewandten Farbstoffe ergaben trotz dessen noch immer so gute Resultate, dass ich das Mittel aus jeder der drei Beobachtungen als Konstante für das saure Salz annehmen konnte.

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
Einfachsaures Salz		
0.006452	0.006409	— 0.000043
0.004878	0.004794	— 0.000084
0.003922	0.003995	+ 0.000073
Saures Salz		
0.6527	0.6566	+ 0.0039
0.6428	0.6354	— 0.0074
0.4737	0.4799	+ 0.0066.

Nachdem so die Richtigkeit der Konstanten erwiesen war, und nachdem ich noch mit Lösung 0.47367 g Farbstoff im Liter die Absorption für das saure Salz festgestellt hatte, konnte ich zur Bestimmung der verschiedenen Salze in Gemischen schreiten.

Zu diesem Zweck wurden 0.1475 g Farbstoff in 50 ccm alkoholischer Salzsäure vom Gehalt 757.375 HCl im Liter gelöst und nachstehende Mischungsverhältnisse bereitet:

	Gehalt an Farbstoff und Salzsäure im Liter	
1 ccm Lösung 9 ccm Alkohol	0.2950	75.737
1 „ „ 8 „ „ 1 ccm HCl	0.2950	151.475
1 „ „ 7 „ „ 2 „ „	0.2950	227.312.

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 60$ e	$\alpha = 70$ e	60 : 70	A (60)	A (70)
0.3647	0.3567	1.0197	0.8111	0.8271
0.3491	0.3624	0.9633	0.8449	0.8140
0.1005	0.2243	0.4479	2.937	1.3150.

Die Unregelmässigkeit der Quotienten und Konstanten liessen auch hier erkennen, dass keine einheitliche Lösungen vorlagen, sondern, wie schon aus der verschiedenen Farbe der Lösungen hervorging, Gemische.

Der Gehalt der einzelnen Salze nach der *Vierordt*'schen Formel berechnet ergab:

Angewendete Menge		Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoffe	HCl	Fuchsin	saures Salz	farblose Verbindung
0.2950	75.737	0.0017542	0.24681	0.046436
0.2950	151.475	0.0016079	0.27077	0.022622
0.2950	227.31	0.00000257	0.29040	0.0045974.

In Prozenten:

Fuchsin	Saures Salz	Farblose Verbindung
0.5947 %	83.362 %	15.741 %
0.5449 %	91.786 %	7.669 %
0.0000 %	98.442 %	1.558 %.

Unterziehen wir die Bildung der verschiedenen Salze einer näheren Betrachtung, so fällt hier die geringe Menge von nicht mit Säure verbundenem Farbstoff und die ungleich grössere des sauren Salzes auf. Bedenkt man aber, worauf schon bei Beginn dieser Untersuchung hingewiesen ist, dass dieser Farbstoff stärker basische Eigenschaften besitzt, so lässt sich die geringe Menge des unverbundenen Fuchsins dadurch erklären, dass der Zusatz von Alkohol kein Losreissen der Basis von der Säure zur Folge hat. Schon eine geringe Menge Salzsäure bewirkte eine Zunahme des sauren Salzes bis zu 98.442 %.

III.

Pentamethylmonobenzyltriamidotriphenylcarbinol-Chlorhydrat.

Die Reinheit des Präparates wurde durch nachstehende Cl Bestimmung bestätigt:

0.1540 g Farbstoff entsprachen 0.0448 g AgCl = 0.01105 Cl

berechnet 7.27 % Cl gefunden 7.17 % Cl

Differenz 0.10 —.

Zur Bestimmung der Absorptionskurve löste ich 0.0990 g Farbstoff in 500 ccm 50 % Alkohols auf, verdünnte 1 ccm dieser Lösung mit 50 ccm Alkohol und ermittelte die Kurve nach der bekannten Weise. Die am Ende befindliche Tabelle zeigt deren Verlauf.

Bestimmung der Konstanten für das Fuchsin.

0.0990 g Farbstoff wurden in 500 ccm 50 % Alkohols gelöst und nachstehende Conzentrationen hergestellt.

		Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Farbstofflösung	30 ccm Alkohol	0.006387
1 „ „	40 „ „	0.004829
1 „ „	50 „ „	0.003882.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 60$ e	$\alpha = 70$ e	60 : 70	A (60)	A (70)
0.9855	0.7376	1.3360	0.006481	0.008660
0.7539	0.5609	1.3493	0.006406	0.008609
0.5988	0.4518	1.3255	0.006483	0.008594
		Mittel	0.006457	0.008621.

Die drei Lösungen können als einheitlich betrachtet werden, denn Quotienten und Absorptionskonstanten sind annähernd gleich. Ich nahm daher als Konstante für das einfachsaure Salz das Mittel aus den drei Lösungen und erhielt somit für

A bei Alhidade 60 0.006457 und für
A „ „ 70 0.008621.

Zur

Bestimmung der Konstanten für das saure Salz

genügte hier dieselbe Salzsäure wie bei dem vorher beschriebenen Farbstoff. Zur Herstellung der verschiedenen Conzentrationen brachte ich 0.1375 g Farbstoff in 50 ccm HCl [282.64 HCl pr. Ltr.] in Lösung und stellte damit folgende Mischungen her:

		Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
4 ccm Lösung	10 ccm Salzsäure	0.7857
4 „ „	15 „ „	0.5789
4 „ „	20 „ „	0.4583.

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 60$ e	$\alpha = 70$ e	60 : 70	A (60)	A (70)
0.4868	1.4270	0.3435	1.6140	0.5544
0.3574	1.0584	0.3409	1.6202	0.5522
0.2834	0.8231	0.3443	1.6171	0.5568
		Mittel	1.6171	0.5545.

Auf Grund der nahen Uebereinstimmung der Quotienten und Absorptionsverhältnisse nahm ich als Konstante für

A bei Alhidade 60 1.6171 und
A „ „ 70 0.5545 an.

Den Verlauf der Apsorptionskurve für das saure Salz geigt die Tabelle.

Setzt man die gefundenen Werte in die *Vierordt*'sche Formel ein und berechnet damit in den Lösungen den Gehalt des Farbstoffes in seinen drei Formen, so ergeben sich folgende Resultate:

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
Fuchsinn		
0.006387	0.006342	— 0.0000452
0.004829	0.004831	+ 0.0000016
0.003882	0.003867	— 0.0000153
Saures Salz		
0.7857	0.8012	+ 0.01596
0.5789	0.5871	+ 0.00819
0.4583	0.4667	+ 0.00841.

Die Einheit der untersuchten Lösungen geht aus der nahen Uebereinstimmung der gefundenen und angewendeten Mengen hervor. Bei den Lösungen des sauren Salzes sind die Zahlen etwas höher gefunden worden, doch beträgt die Durchschnittsdifferenz auch nur ca. 1%, welchen Betrag man, bei derartigen Beobachtungen, noch als innerhalb der Fehlergrenzen liegend, annehmen kann.

Zur Bestimmung der verschiedenen Salze in Gemischen ging ich von der Lösung 0.1330 g Farbstoff in 50 ccm alkoholischer Salzsäure [757.375 HCl pr. Ltr.] aus und wählte die Mischungsverhältnisse

			Gehalt an Farbstoff und HCl pr. Lt.	
1 ccm Farbstofflösung	9 ccm 50% Alkohol		0.2660	75.737
1 „ „	8 „ „ „	1 ccm HCl	0.2660	151.475
1 „ „	7 „ „ „	2 „ „	0.2660	227.312.

Die Beobachtung derselben ergab:

$\alpha = 60$ e	$\alpha = 70$ e	60 : 70	A (60)	A (70)
3.1228	1.6150	1.9336	0.08528	0.1647
1.1305	1.0876	1.0394	0.2353	0.2446
0.6851	0.8566	0.7998	0.3883	0.3105.

Die verschiedenen Quotienten und Konstanten zeigten durch ihre Unregelmässigkeit schon Gemische an, was auch durch die nachstehenden Berechnungen erwiesen wurde.

Angewendete Mengen		Berechnete Mengen		Differenz als
Farbstoff	HCl	einfachs. Salz	saures Salz	farblose Verbindung
0.2660	75.737	0.01199	0.0000	0.25401
0.2660	151.475	0.00353	0.1839	0.07854
0.2660	227.312	0.00183	0.2563	0.00296.

In Prozenten:

Freier Farbstoff	Saures Salz	Farblose Verbindung
4.507 %	0.00 %	95.49 %
1.329 %	69.147 %	29.63 %
0.686 %	96.340 %	2.97 %.

Ein Vergleich mit den bei Hexaaethyl-p-rosanilin gefundenen Werten ergiebt, trotz der geringeren Conzentration, doch eine grössere Bildung von freiem Fuchsin. Es lässt sich dies dadurch erklären, dass durch Eintritt der Benzyl-Gruppe der Farbstoff einen mehr säureartigen Charakter angenommen hat und dementsprechend mehr saures Salz durch den Zusatz von Alkohol zerlegt wurde. Doch bilden sich bei dem gleichen Zusatz von Salzsäure wie bei dem vorhergehenden Farbstoff wenn auch weniger, so doch immer noch 96.34 % saures Salz. Ein weiteres abweichendes Verhalten betreffs der Konstanten für das saure Salz wird später noch Erwähnung finden.

IV.

Tetraaethylmethylphenyltriamidotriphenylcarbinol-Chlorhydrat.

Die Reinheit des Präparates geht aus nachstehender Cl Bestimmung hervor:

0.0935 g Farbstoff entsprachen 0.0242 g AgCl = 0.0059650 Cl

berechnet 6.46 % gefunden 6.38 %

Differenz 0.08 % —.

Die zunächst vorgenommene Festsetzung der Absorptionskurven für den Farbstoff und sein saures Salz zeigen die Tabellen. Angewendet wurden Conzentrationen von 0.003814 Farbstoff im Liter für diesen selbst, und 0.07962 g Farbstoff für das saure Salz.

Bestimmung der Konstanten für das einfachsaure Salz.

In 500 ccm 50% Alkohols brachte ich 0.0970 g Farbstoff in Lösung und bereitete die Conzentrationen:

			Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Lösung	30 ccm	50% Alkohol	0.006258
1 „ „	40 „	„ „	0.004732
1 „ „	50 „	„ „	0.003814.

Das Resultat der Beobachtungen war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.8057	0.5207	1.5473	0.007777	0.01202
0.6111	0.3955	1.4845	0.007743	0.01196
0.4917	0.3176	1.5484	0.007736	0.01198
		Mittel	0.007752	0.01199.

Da die Absorptionskonstanten fast gleich waren, nahm ich das Mittel aus den Beobachtungen für A (55) und A (70) als Konstante für den freien Farbstoff.

Bestimmung der Konstanten für das saure Salz.

Die zur Lösung von 0.2030 g Farbstoff in 50 ccm verwendete Salzsäure hatten denselben Gehalt, wie bei dem vorher beschriebenen Versuche, also 282.64 HCl, im Liter. Zur Beobachtung kamen folgende Mischungsverhältnisse:

			Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Lösung	60 ccm	Salzsäure	0.066558
1 „ „	40 „	„	0.099026
1 „ „	50 „	„	0.079618.

Das Resultat der Beobachtungen war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.4108	1.1078	0.3708	0.1620	0.06008
0.6041	1.6357	0.3693	0.1640	0.06054
0.4820	1.3236	0.3641	0.1652	0.06015
			0.1637	0.06025.

Auch bei diesen Beobachtungen konnte ich, wegen der Gleichheit der Konstanten, das Mittel aus jeder der drei Untersuchungen als Absorptionsverhältnis annehmen. Demnach betrug für

Alhidade 55 A = 0.16371 und für
„ 70 A = 0.060255.

Mit Hülfe der für die Konstanten gefundenen Werte den Gehalt an Fuchsin und saurem Salze berechnet ergiebt:

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
0.006258	0.006278	+ 0.000020
0.004732	0.004758	+ 0.000026
0.003814	0.003822	+ 0.000008
0.066558	0.06656	+ 0.00002
0.099026	0.09847	— 0.00056
0.079618	0.07969	+ 0.00007.

Diese Tabelle bestätigt die Richtigkeit meiner Untersuchungen, weshalb ich zur Beobachtung solcher Lösungen schreiten konnte, die Gemische verschiedener Salze waren.

Aus einer Lösung von 0.2115 g Farbstoff in 50 ccm alkoholischer Salzsäure vom Gehalt 757.375 HCl im Liter setzte ich mir nachstehende Mischungen zusammen:

			Gehalt an Farbstoff und Salzsäure pr. Ltr.	
1 ccm Lösung	9 ccm 50% Alkohol		0.2430	75.737
1 „ „	7 „ „ „	2 ccm alkohl. HCl	0.2430	227.312
1 „ „	5 „ „ „	4 „ „ „	0.2430	378.687.

Das Resultat der Beobachtungen war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
4.1450	2.1338	1.9425	0.0586	0.11388
2.1338	2.9281	0.7287	0.1139	0.08299
2.0665	4.2439	0.4869	0.1185	0.05726.

Aus den keineswegs übereinstimmenden Konstanten geht mit Sicherheit hervor, dass die Lösungen verschiedenartige Salze enthalten mussten. Die erste Lösung zeigt, wie die Extinktionskoëfficienten ergeben, ein Mehr von unverbundenem Farbstoff, während die zuletzt hergestellte Mischung — der Extinktionskoëfficient bei $\alpha = 70$ ist hier auf einmal grösser als bei 55 — einen Ueberschuss von saurem Salze vermuten lässt. Die nach der *Vierordt*'schen Formel erhaltenen Werte ergaben:

Angewendete Menge		Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoff	Fuchsin	Fuchsin	saures Salz	farblose Verbindung
0.2430	75.737	0.0342	0.00000	0.2088
0.2430	227.312	0.0105	0.1224	0.1101
0.2430	378.687	0.0054	0.2309	0.0067.

In Prozenten:

Einfachsaures Salz	Saures Salz	Farblose Verbindung
14.065 %	0.00 %	85.935 %
4.321 %	50.360 %	45.319 %
2.112 %	94.610 %	3.278 %.

Der niedrige Prozentgehalt an freien Farbstoffe und der auf Zusatz von Salzsäure schnell zunehmende Gehalt an saurem Salze zeigt, dass man es hier noch mit einem ziemlich basischen Farbstoffe zu thun hat. Es ist ja auch nur eine Phenylgruppe an die Stelle eines Wasserstoffes getreten und somit die Basicität noch nicht sehr geschwächt.

V.

Dimethyldiaethyldiphenyltriamidotriphenylcarbinol-Clorhydrat.

Die Analyse des Präparates ergab die zur Untersuchung genügende Reinheit.

0.07441 g Farbstoff entsprachen 0.004699 Cl

gefunden 6.310 % berechnet 6.335 %

Differenz 0.025 % —.

Die zur Festsetzung der Absorptionskurven angewendeten Farbstoffmengen hatten Conzentrationen von 0.003882 g bez. 0.02584 g im Liter.

Bestimmung der Konstanten für das Fuchsin.

Aus einer Lösung von 0.0990 g Farbstoff in 500 ccm 50% Alkohols wurden zur Beobachtung folgende Mischungsverhältnisse hergestellt:

	Gehalt an Farbstoff im Ltr.
1 ccm Lösung 30 ccm Alkohol	0.006387
1 „ „ 40 „ „	0.004829
1 „ „ 50 „ „	0.003882.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$	$\alpha = 70$	55 : 70	A (55)	A (70)
e	e			
0.6660	0.3371	1.9756	0.009590	0.01895
0.5069	0.2566	1.9750	0.009527	0.01881
0.4028	0.2022	1.9925	0.009637	0.01920
		Mittel	0.009581	0.01899.

Wie die Constanten zeigen, haben einheitliche Lösungen zur Untersuchung vorgelegen, es ist also für

A bei Alhidade 55 der Wert 0.009582

und für A „ „ 70 „ „ 0.01899 gültig.

Bestimmung der Konstanten für das saure Salz.

Als ich zur Ueberführung des Farbstoffes in saures Salz dieselbe Salzsäure wie bei den drei vorhergehenden Versuchen anwendete, bemerkte ich, dass die Lösung nicht mehr die charakteristische gelbrote Färbung der sauren Salze zeigte, sondern in eine grüne übergegangen war. Als Ursache dieser Erscheinung nahm ich eine zu geringe Conzentration der Säure an, weshalb ich den Versuch mit einer Salzsäure von 362.175 HCl im Liter wiederholte. Die jetzt gebildete gelbrote Lösung liess auf saures Salz schliessen und ich stellte daher mit einer solchen von 0.0788 g Farbstoff in 50 ccm Säure mir zur Beobachtung geeignete Gemische her.

	Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Lösung 40 ccm Salzsäure	0.038293
1 „ „ 50 „ „	0.030784
1 „ „ 60 „ „	0.025838.

Das Resultat der Beobachtungen war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.3543	0.7475	0.4740	0.1081	0.05122
0.2882	0.5993	0.4798	0.1068	0.05137
0.2381	0.5040	0.4724	0.1081	0.05106
		Mittel	0.10766	0.05122.

Aus der Gleichheit der Konstanten ist ersichtlich, dass die angewendete Säure den Farbstoff vollständig in saures Salz übergeführt hatte und ich somit berechtigt war, das Mittel aus den Beobachtungen als Konstante anzunehmen.

Auch die nach der *Vierordt*'schen Formel berechneten Resultate bestätigten die Richtigkeit meiner Konstanten.

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
0.006387	0.006310	— 0.000077
0.004829	0.004876	+ 0.000047
0.003882	0.003833	— 0.000049

0.03829	0.03861	+ 0.00032
0.03078	0.03070	— 0.00008
0.02584	0.02595	+ 0.00011.

Die Festsetzung der verschiedenen Salze in Gemischen wurde mit einer Lösung von 0.0410 g Farbstoff in 50 ccm alkoholischer Salzsäure vom Gehalt 757.375 HCl im Liter vorgenommen.

Die Mischungen waren wie folgt zusammengesetzt:

			Gehalt an Farbstoff und Salzsäure pr. Ltr.	
1 ccm Lösung	9 ccm 50% Alkohol		0.0820	75.737
1 „ „	7 „ „ „	2 ccm HCl	0.0820	227.312
1 „ „	3 „ „ „	6 „ „	0.0820	530.126.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
3.6229	1.8299	1.9798	0.02263	0.04379
1.1525	0.4557	2.5287	0.07115	0.17933
1.7433	1.9308	0.9030	0.04704	0.04247.

Berechnete man hiernach den Gehalt der verschiedenen Salze in den drei Lösungen, so war die Verteilung derselben folgende:

Angewendete Menge		Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoff	HCl	Fuchsin	saures Salz	farblose Verbindung
0.0820	75.737	0.03343	0.001742	0.04683
0.0820	227.312	0.01186	0.02675	0.04339
0.0820	530.126	0.01034	0.07037	0.00129.

In Prozenten:

Einfachsaures Salz	Saures Salz	Farblose Verbindung
40.826 %	2.125 %	57.110 %
14.343 %	32.618 %	52.908 %
12.603 %	85.824 %	1.573 %.

Welch saure Eigenschaften dieser Farbstoff angenommen hat, geht aus der Bildung von 40.826% freiem Fuchsin hervor. Letzteres fällt auch infolge dessen nur bis auf 12.603% herab, während die anderen, basischeren Farbstoffe, bei gleichem Salzsäurezusatz im Verhältnis viel weniger sich in unverbundenen Farbstoff zurückverwandelten. Der hohe Prozentgehalt des sauren Salzes erklärt sich dadurch, dass hier im Liter mehr Salzsäure vorhanden war, als bei jedem der vorher untersuchten Farbstoffe.

VI.

Triaethyltriphenyltriamidotriphenylcarbinol-Chlorhydrat.

Die Reinheit des zu untersuchenden Präparates bestätigt nachstehende Cl Bestimmung:

0.2375 g Farbstoff entsprachen 0.0141 g Cl
gefunden 5.54% berechnet 5.58%
Differenz — 0.04%.

Konstante für das Fuchsin.

In 250 ccm 50% Alkohols wurden 0.0225 g Farbstoff gelöst und mit einer Lösung von 1 ccm und 15 ccm Alkohols zunächst die Absorptionskurve festgestellt. Die zur Untersuchung kommenden Mischungen hatten Zusammensetzungen von:

						Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm	Lösung	10 ccm	50%	Alkohol		0.00814
1 „	„	5 „	„	„		0.01500
1 „	„	15 „	„	„		0.00563.

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.7434	0.2825	2.6412	0.01096	0.02884
1.3746	0.5205	2.6414	0.01091	0.02882
0.5204	0.1959	2.6566	0.01081	0.02871
			0.01089	0.02879.

Das Mittel aus jedem der drei gut übereinstimmenden Absorptionsverhältnisse wurde als Konstante für das einfachsaure Salz angenommen.

Konstante für das saure Salz.

Die vorauszusehenden noch saureren Eigenschaften dieses Farbstoffes gegenüber den vorher untersuchten fanden schon in der Thatsache eine Bestätigung, als hier selbst eine Salzsäure von 362.44 HCl im Liter nicht im stande war, gelbrotes dreifachsaures Salz zu bilden. Erst mit einer Säure von 436.44 HCl im Liter gelang eine Ueberführung in saures Salz.

Zur Bestimmung der Konstanten löste ich 0.0255 g Farbstoff in 50 ccm obiger Salzsäure auf und stellte mir folgende Mischungen her:

						Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1	ccm	Lösung	10	ccm	HCl	0.04636
1	„	„	15	„	„	0.03187
1	„	„	20	„	„	0.02429.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.4799	1.0388	0.4665	0.09660	0.04507
0.3306	0.7081	0.4669	0.09642	0.04501
0.2528	0.5385	0.4686	0.09643	0.04518
		Mittel	0.09648	0.04509.

Da die Konstanten fast gleich waren, so nahm ich ebenfalls das Mittel aus den Beobachtungen als Absorptionsverhältnis an. Mit Lösung 0.02429 g Farbstoff im Liter, wurde die Absorptionskurve bestimmt.

Legt man die gefundenen Werte der Berechnung an freiem Fuchsin und saurem Salze der *Vierordt*'schen Formel zu Grunde, so ergeben sich folgende Resultate:

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
Fuchsin		
0.008141	0.008207	+ 0.000066
0.015000	0.014968	— 0.000032
0.005635	0.005691	+ 0.000056
Saures Salz		
0.04636	0.04721	+ 0.00085
0.03187	0.03195	+ 0.00008
0.02429	0.02417	— 0.00012.

Da durch diese Berechnung erwiesen war, einheitliche Lösungen untersucht zu haben, konnte ich zur Bestimmung von Gemischen verschiedener Salze schreiten. 0.0370 g Farbstoff wurden in 50 ccm meiner alkoholischen Salzsäure in Lösung gebracht und nachstehende Mischungsverhältnisse hergestellt.

								Gehalt an Farbstoff und Salzsäure pr. Ltr.	
1	ccm	Lösung	9	ccm	Alkohol			0.0740	75.7375
1	„	„	5	„	„	4	ccm HCl	0.0740	378.6875
1	„	„	2	„	„	7	„ „	0.0740	605.900

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 55$	$\alpha = 70$	55 : 70	A (55)	A (70)
e	e			
5.3365	2.2459	2.2692	0.01397	0.03294
3.6228	1.6395	2.2098	0.02053	0.04514
0.7522	1.1988	7.8992	0.09838	0.61729.

Nach der *Vierordt*'schen Formel mit diesen Resultaten der Gehalt der verschiedenen Salze berechnet ergab:

Angewendete Menge	Berechnete Menge		Differenz als
	Fuchsin	saures Salz	farblose Verbindung
0.0740	0.05673	0.01241	0.00485
0.0740	0.04759	0.01471	0.01169
0.0740	0.00254	0.05007	0.02139

In Prozenten:

Einfachsaures Salz	Saures Salz	Farblose Verbindung
76.668 %	16.772 %	6.558 %
64.316 %	19.883 %	15.80 %
3.434 %	67.776 %	28.901 %.

Wirft man einen Blick auf die Tabelle und auf die diesbezüglichen Kurven, so scheint das Verhalten ein etwas anderes zu sein, als bei den schon untersuchten Präparaten. Bei dem unverbundenen Fuchsin erklärt sich die Unregelmässigkeit der Kurve dadurch, dass bei dem sehr sauren Charakter dieses Farbstoffes eine natürlich sehr langsame Abnahme des einfachsauren Salzes auf Zusatz von Salzsäure stattfinden wird. Erst der bei keinem der anderen Farbstoffe angewendete hohe Salzsäuregehalt muss dementsprechend dann auch ein schnelleres Fallen der Kurve nach sich ziehen. Das Umgekehrte gilt für das saure Salz; sehr langsam nimmt das saure Salz auf Zusatz von Salzsäure zu, um dann erst bei einer energischen Einwirkung namhafte Mengen sauren Salzes zu bilden. Ein Vergleich mit den unter VIII. und IX. aufgestellten Kurven mit der hier gefundenen, zeigte auch bei dem sehr sauren Charakter dieses Farbstoffes, eine ähnliche Unregelmässigkeit.

Stellt man die für die Chlorhydrate gefundenen Konstanten in einer Reihe übersichtlich zusammen, und zwar so, dass das Pentamethylmonobenzyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat mit dem kleinsten Molekulargewicht am Anfang, und das Triaethyltriphenyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat mit dem grössten Molekulargewicht am Ende dieser Reihe steht, so findet man, dass mit Zunahme des

Molekulargewichtes die Konstanten für unverbundenen Farbstoff wachsen, während sie für das saure Salz mit Ausnahme des ersten Gliedes der Reihe abnehmen.

	A für Fuchsin
I. Pentamethylmonobenzyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat	0.00862
II. Hexaaethyl-p-rosanilin	0.01044
III. Tetraaethylmethylphenyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat	0.01199
IV. Dimethyldiaethyldiphenyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat	0.01899
V. Tetraaethyldiphenyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat	0.02804
VI. Triaethyltriphenyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat	0.02871.

	A f. Saures Salz
I. Me_5 Bz., C_{19} H_{12} N_3 Cl + 3 HCl	0.5545
II. Ae_6 C_{19} H_{12} N_3 Cl „	1.2982
III. Me_1 Ae_4 Ph_1 C_{19} H_{12} N_3 Cl „	0.06023
IV. Me_2 Ae_2 Ph_2 C_{19} H_{12} N_3 Cl „	0.05122
V. Ae_4 Ph_2 C_{19} H_{12} N_3 Cl „	0.04819
VI. Ae_3 Ph_3 C_{19} H_{12} N_3 Cl „	0.04508.

Zum Vergleich herangezogen werden konnten nur die bei Alhidade 70 gefundenen Werte, da die anderen Beobachtungen, aus schon früher erwähnten Gründen, teils bei Alhidade 60, teils bei Alhidade 55 ausgeführt wurden.

Die aus der Reihe abweichende niedrige Konstante für das saure Salz unter I lässt sich dadurch erklären, dass durch den Eintritt des Benzyls, der Farbstoff, worauf an anderer Stelle auch schon aufmerksam gemacht worden ist, einen säureartigen Charakter angenommen hat[1]). Da nun ein solcher die Konstanten herabdrückt — die unter III., IV., V. und VI. stehenden Zahlen bestätigen dies — so ist es vielleicht möglich, dass darin der Grund der Abweichung gefunden werden kann.

Was die bei der Mischung der einzelnen Salze gefundenen Zahlen anlangt, so lassen sich darüber trotz der wechselnden Konzentrationen der Farbstoffe folgende allgemeine Regeln aufstellen:

1. Je leichter ein Farbstoff in saures Salz übergeführt werden kann, d. h. je basischer der Farbstoff ist, um so schwerer findet

[1]) cfr. *Theurer* Diss. Tübingen 1893 pag. 32.

auf Zusatz von Alkohol zu dem sauren Salze eine Zurückbildung des freien Farbstoffes statt.

2. Je schwerer der Farbstoff saures Salz zu bilden vermag, d. h. je säureartiger der Farbstoff ist, um so leichter findet auf Zusatz von Alkohol eine Umwandlung in das isolierte Fuchsin statt.

Ob der Alkohol hierbei als Basis oder nur als Verdünnungsmittel wirkt, will ich dahin gestellt sein lassen. Die am Ende befindliche Tabelle II zeigt graphisch das Verhalten der Salze auf Zusatz von Alkohol und Salzsäure. Die Einzelheiten im Verhalten sind bei jedem Farbstoff näher erörtert. Das farblose Salz folgt keiner bestimmten Regel, da es sich nur nach dem Gehalt an Fuchsin und saurem Salze richtet.

Nachdem so die Untersuchungen über die Chlorhydrate als abgeschlossen betrachtet werden konnten, schritt ich zum Vergleich zur Beobachtung einiger sulfosauren Natronsalze dieser Farbstoffe.

VII.

Als erster gelangte zur Untersuchung das

Pentamethylmonobenzyltriamidotriphenylcarbinolsulfosaure Natron.

Die Schwefelsäurebestimmung nahm ich in der Weise vor, dass 0.2450 g Farbstoff mit 2 Teilen kohlensauren Baryums und 1 Teil salpetersauren Kalis geschmolzen und die Schmelze mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. Hierauf ging das salpetersaure Kalium nebst dem unzersetzten kohlensauren Baryt in Lösung und das zurückgebliebene $BaSO_4$ konnte in der bekannten Weise bestimmt werden. Da bis jetzt noch keine sicheren Anhaltspunkte vorhanden sind, ob die sulfosauren Natronsalze die OH Gruppe enthalten oder nicht, so sollen hier die gefundene Menge Schwefel den nach beiden Formeln berechneten Mengen gegenüber gestellt werden. 0.2450 g Farbstoff entsprachen 0.1058 g $BaSO_4$ = 0.0142 g S.

Der Gehalt an Schwefel berechnet auf die Formel

mit OH	ohne OH	gefunden
5.641 %	5.815 %	5.796 %
Differenz		
0.155 —	0.019 +.	

Konstante für das Fuchsin.

0.0135 g Farbstoff wurden in 250 ccm 50% Alkohols gelöst und damit folgende Mischungen hergestellt:

				Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm	Lösung	19.9 ccm	Alkohol	0.002584
1 „	„	15 „	„	0.003375
1 „	„	10 „	„	0.004909.

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.2150	0.1251	1.679	0.01202	0.02066
0.2991	0.1648	1.815	0.01138	0.02059
0.4109	0.2365	1.737	0.01195	0.02076
		Mittel	0.011783	0.02067.

Die annähernd gleichen Absorptionsverhältnisse berechtigten mich, das Mittel aus denselben als Konstante für den Farbstoff anzunehmen. Lösung 0.004909 g Farbstoff im Liter benützte ich zur Festsetzung der Absorptionskurve, deren Verlauf die Tabelle zeigt.

Konstante für das saure Salz.

Die dem Chlorhydrat entsprechende Salzsäure genügte hier nicht zur Ueberführung in saures Salz, sondern erst eine Säure von 362.175 HCl im Liter. In dieser brachte ich 0.0480 g Farbstoff zur Lösung und setzte mir nachstehende Conzentrationen zusammen:

				Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm	Lösung	10 ccm	Salzsäure	0.0873
1 „	„	5 „	„	0.1600
3 „	„	10 „	„	0.2216.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.0584	0.2130	0.2742	1.4944	0.4097
0.1086	0.3967	0.2642	1.4864	0.4033
0.1458	0.5276	0.2827	1.4855	0.4199
			Mittel 1.4888	0.4103.

Da die Absorptionsverhältnisse auch hier annähernd gleich waren, so konnte das Mittel aus den Beobachtungen als Konstante

für das saure Salz angenommen werden. Zur Bestimmung der Absorptionskurve nahm ich die dritte der Lösungen.

Die nach der *Vierordt*'schen Formel ausgerechneten Beobachtungen gaben an Farbstoff und saurem Salz folgende Mengen:

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
Fuchsin		
0.002584	0.002510	— 0.000074
0.003375	0.003537	+ 0.000161
0.004909	0.004839	— 0.000070
Saures Salz		
0.0873	0.0888	+ 0.0015
0.1600	0.1603	+ 0.0003
0.2216	0.2175	— 0.0041.

Die noch gut übereinstimmenden Werte bestätigten die Richtigkeit meiner Konstanten, weshalb ich zur Bestimmung solcher Lösungen schreiten konnte, die Gemische verschiedener Salze waren. Zu diesem Zweck löste ich 0.0195 g Farbstoff in 50 ccm meiner alkoholischen Salzsäure und wählte folgende Mischungsverhältnisse:

		Gehalt an Farbstoff und Salzsäure pr. Ltr.	
1 ccm Lösung	9 ccm Alkohol	0.03900	75.737
1 „ „	7 „ „ 2 ccm HCl	0.03900	227.312
1 „ „	5 „ „ 4 „ „	0.03900	376.687.

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.6293	0.3543	1.7760	0.0620	0.1101
0.08706	0.1086	0.8088	0.4479	0.3623
0.08856	0.1164	0.7610	0.4403	0.3351.

Mit Hilfe dieser Werte den Gehalt der verschiedenen Salze berechnet, ergiebt:

Angewendete Menge	Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoff	Fuchsin	saures Salz	farblose Verbindung
0.03900	0.007429	0.00000	0.03157
0.03900	0.000802	0.02800	0.01020
0.03900	0.000790	0.03207	0.00614.

In Prozenten:

Einfachsaures Salz	Saures Salz	Farblose Verbindung
19.050 %	0.00 %	80.962 %
2.058 %	71.810 %	26.149 %
2.025 %	82.241 %	15.736 %.

Sieht man sich das Ergebnis dieser Untersuchungen an, so scheint dasselbe gegenüber den späteren, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, ein sehr merkwürdiges zu sein. Bedenkt man jedoch, welch geringe Acidität dieser Farbstoff den anderen gegenüber besitzt, bedenkt man ferner, welch geringe Conzentration — es stand mir nur noch so wenig Farbstoff zur Verfügung — bei diesem Versuche zur Verwendung kam, so ist gewiss leicht erklärlich, dass bei einem Gehalt von 227.3125 Salzsäure im Liter der Prozentgehalt des sauren Salzes von 0 bis 71.81 steigen muss. Da, wie bei den Konstanten des sauren Salzes gezeigt worden ist, eine Säure von 362.175 Salzsäure im Liter saures Salz bildet und hier bei einem Gehalt von 71.81 % sauren Salzes sich bereits 227.3125 Salzsäure im Liter befanden, so kann dieser hohe Prozentsatz, namentlich bei der geringen Menge Farbstoff im Liter, nicht Wunder nehmen. Die wenigen hundertstel Gramm Farbstoff werden natürlich bald in saures Salz übergegangen sein und es wird auf vermehrten Salzsäurezusatz auch nur noch ein langsames Steigen des sauren Salzes erfolgen.

Ein Vergleich mit dem Chlorhydrat zeigt auch dort eine schnelle Zunahme des sauren Salzes, wie auch die weniger langsame Steigung des sauren Salzes sich dadurch erklärt, dass eine ungleich grössere Menge Farbstoff, nämlich 0,2660 g im Liter enthalten war.

VIII.

Tetraaethylmethylphenyltriamidotriphenylcarbinolsulfosaures Natron.

Das Präparat ergab nachstehende Schwefelsäurebestimmung. 0.1890 g Farbstoff entsprachen 0.0750 g $BaSO_4$ = 0.0103 g Schwefel. Berechnet nach der Formel

mit OH	ohne OH.	gefunden
5.261 %	5.412 %	5.449 % S.
Differenz		
— 0.188	— 0.037.	

Konstante für das Natron-Salz.

In 250 ccm 50 % Alkohols wurden 0.0420 g Farbstoff gelöst und folgende Zusammensetzungen hergestellt:

	Gehalt an Farbstoff pr. Liter.
1 ccm Lösung 20 ccm Alkohol	0.008000
1 „ „ 15 „ „	0.010500
1 „ „ 25 „ „	0.0064616.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.4995	0.2991	1.6700	0.01602	0.02675
0.6485	0.3933	1.6485	0.01619	0.02670
0.4108	0.2408	1.7060	0.01574	0.02683
		Mittel	0.01598	0.02676.

Die Einheit der untersuchten Lösungen geht aus den fast gleichen Absorptionsverhältnissen hervor, weshalb das Mittel aus denselben als Konstante angenommen wurde. Die mit der Lösung 0.0064616 g Farbstoff im Liter vorgenommene Bestimmung der Absorption zeigt die Tabelle.

Konstante für das saure Salz.

Zur Ermittelung derselben löste ich 0.1685 g Farbstoff in 50 ccm Salzsäure vom Gehalt 362.175 HCl im Liter auf und stellte mir folgende Conzentrationen her:

	Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Lösung 25 ccm HCl	0.1296
1 „ „ 30 „ „	0.1087
1 „ „ 35 „ „	0.0936.

Das Resultat der Beobachtungen war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 75$ e	50 : 70	A (55)	A (70)
0.9457	2.0541	0.4627	0.1371	0.06341
0.7842	1.7184	0.4563	0.1396	0.06326
0.6791	1.4805	0.4591	0.1378	0.06328
		Mittel	0.1382	0.06332.

Aus der Gleichheit der Konstanten ersehen wir, dass auch hier dieselbe Säure wie bei dem vorher untersuchten Farbstoffe zur Ueberführung in saures Salz genügte.

Die Richtigkeit der Konstanten ergiebt sich auch aus dem nach der *Vierordt*'schen Formel berechneten Werte.

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
Fuchsin		
0.00800	0.00823	+ 0.00023
0.01051	0.01021	— 0.00029
0.00646	0.00653	+ 0.00007.
Saures Salz		
0.1296	0.1299	+ 0.0002
0.1087	0.1095	+ 0.0007
0.0936	0.0942	+ 0.0006.

Zur Bestimmung der Gemische in Lösungen, welche die verschiedenartigen Salze enthielten, löste ich 0.0660 g Farbstoff in 50 ccm meiner alkoholischen Salzsäure und stellte folgende Mischungsverhältnisse her:

		Gehalt an Farbstoff und Salzsäure pr. Ltr.	
1 ccm Lösung	9 ccm Alkohol	0.1320	75.737
1 „ „	7 „ „ 2 ccm HCl	0.1320	227.312
1 „ „	5 „ „ 4 „ „	0.1320	376.687.

Die beobachteten Werte waren:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
1.4456	0.7344	1.9683	0.07253	0.09131
1.1876	1.0929	1.0867	0.1114	0.12075
0.9544	1.9143	0.4985	0.13963	0.06895.

Mit Hülfe der gewonnenen Resultate der Gehalt der verschiedenen Salze ausgerechnet ergab:

Angewendete Menge	Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoff	Fuchsin	saures Salz	farblose Verbindung
0.1320	0.02466	0.03344	0.10734
0.1320	0.01511	0.03344	0.08344
0.1320	0.00169	0.11711	0.01319.

In Prozenten:

Fuchsin	Saures Salz	Farblose Verbindung
18.607 %	0.00 %	81.393 %
11.450 %	25.335 %	63.215 %
1.284 %	88.816 %	9.993 %.

Was das Verhalten dieses Farbstoffes gegen wechselnde Mengen Salzsäure betrifft, so zeigt derselbe ganz analoge Eigenschaften wie das Chlorhydrat. Ein so plötzliches Steigen des sauren Salzes, wie

bei dem vorher untersuchten Farbstoff ist hier nicht zu bemerken, ein Zeichen dafür, dass der basische Charakter des Farbstoffes abgenommen hat. Das geringe Fallen der Kurve für das Fuchsin steht damit auch im Zusammenhange, was durch die auf Tabelle II eingezeichnete Kurve zum Ausdruck gelangt. Die Acidität dieses Farbstoffes ist also grösser wie bei dem entsprechenden Chlorhydrate. Ein ähnliches Verhalten der Kurve ist bei dem sauersten Farbstoffe der Chlorhydrate, dem unter VI beschriebenen, festgestellt worden.

IX.

Triaethyltriphenyltriamidotriphenylcarbinolsulfosaures Natron.

Aus nachstehender Schwefelsäurebestimmung ist ersichtlich, dass der Farbstoff zur Untersuchung die genügende Reinheit besass 0.1380 g Farbstoff enthielten 0.0451 g $BaSO_4$ 0.00619 g Schwefel. Berechnet nach der Formel

mit OH	ohne OH	gefunden
4.45 %	4.56	4.48 %
Differenz		
— 0.03 %	+ 0.08 %.	

Zur Bestimmung der

Konstanten für das Fuchsin

wurden 0.03450 g Farbstoff in 250 ccm 50 % Alkohols gelöst und nachstehende Mischungen hergestellt:

	Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
5 ccm Lösung 5 ccm Alkohol	0.0690
5 „ „ 3 „ „	0.0862
Ursprüngliche Lösung	0.1380.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.4861	0.1816	2.6776	0.1429	0.3800.
0.5993	0.2302	2.6034	0.1439	0.3747
0.9561	0.3669	2.6062	0.1443	0.3762
			Mittel 0.1437	0.3762.

Das Mittel aus den Absorptionsverhältnissen wurde der guten Uebereinstimmung wegen als Konstante für das einfachsaure Salz angenommen.

Konstante für das saure Salz.

Analog den Untersuchungen über das Chlorhydrat musste auch hier bei diesem Farbstoffe eine Salzsäure höherer Conzentration als bei dem vorhergehenden Versuche zur Ueberführung in saures Salz angewendet werden.

In 50 ccm einer Säure vom Gehalt 436.44 HCl im Liter brachte ich 0.0370 g Farbstoff in Lösung und stellte mir folgende Conzentrationen her:

	Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Lösung 5 ccm Salzsäure	0.12432
2 „ „ 5 „ „	0.21143
3 „ „ 10 „ „	0.17073.

Resultat der Beobachtungen:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.1089	0.2552	0.4276	1.1326	0.4945
0.1862	0.4227	0.4409	1.1356	0.5002
0.1497	0.3457	0.4331	1.1408	0.4940
		Mittel	1.1363	0.4962.

Durch die Gleichheit der Konstanten und die nachfolgende Tabelle wurde die Richtigkeit meiner aufgestellten Konstanten bewiesen.

Angewendete Menge	Berechnete Menge	Differenz
Farbstoff		
0.0690	0.0699	+ 0.0009
0.0862	0.0861	— 0.0001
0.1380	0.1372	— 0.0008
Saures Salz		
0.1243	0.1248	+ 0.0005
0.2114	0.2102	— 0.0012
0.1707	0.1712	+ 0.0005.

Als ich bei Bestimmung der Gemische der verschiedenen Salze 0.01320 g Farbstoff in meiner alkoholischen Salzsäure löste, ging diese Lösung nicht mehr, wie dies bei allen untersuchten Farbstoffen bis jetzt der Fall war, in die den sauren Salzen eigen-

tümliche rotgelbe Farbe über, sondern nahm eine grüne Färbung an. Hier tritt der Fall ein, dass trotz des hohen Säuregehaltes das gebildete saure Salz sofort durch den der Säure beigemengten Alkohol wieder zersetzt wird. Es hat also den Anschein, als wenn der Alkohol viel energischer auf die Zurückbildung des einfachsauren Salzes wirkt, als das Wasser. Mit einer wässerigen Salzsäure liess sich der Farbstoff noch in saures Salz umwandeln, während eine alkoholische Salzsäure, trotz des bedeutend höheren Salzsäuregehaltes, dies nicht mehr vermochte.

Aus der grünen Lösung wurden nachstehende Mischungen bereitet:

			Gehalt an Farbstoff	im HCl und Salzsäure pr. Ltr.
1 ccm Lösung	9 ccm Alkohol		0.0640	75.737
1 „ „	5 „ „	4 ccm HCl	0.0640	376.687
1 „ „	2 „ „	7 „ „	0.0640	605.900.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.4218	0.1656	2.5460	0.1527	0.3865
0.3378	0.1553	2.1706	0.1895	0.4122
0.1398	0.0970	1.4309	0.4611	0.6597.

Aus diesen Werten der Gehalt der verschiedenen Salze berechnet ergiebt:

Angewendete Menge	Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoff	Farbstoff	saures Salz	farblose Verbindung
0.0640	0.0602	0.0027	0.0011
0.0640	0.0436	0.0156	0.0048
0.0640	0.0166	0.0262	0.0212.

In Prozenten:

Farbstoff	saures Salz	farblose Verbindung
94.136 %	4.173 %	1.697 %
68.058 %	24.416 %	7.525 %
26.015 %	40.958 %	33.025 %.

Der oben bei der Untersuchung der Gemische gemachten Bemerkung entsprechend mussten sich auf Zusatz von Alkohol zu der ohnehin schon grünen Lösung natürlich beträchtliche Mengen einfachsaures Salz bilden, die bei dem sauren Charakter dieses Farb-

stoffes, trotz des zuletzt hohen Gehaltes an Salzsäure, immerhin noch 26.015 % unverbundenen Farbstoff enthielten. Das saure Salz stieg hier nur bis 40.958 %, befolgte also die am Schluss der Untersuchungen über die Chlorhydrate aufgestellte Regel. Das plötzliche Fallen des einfachsauren Salzes von 68.058 % auf 26.015 % und das Steigen des sauren Salzes rührt, ganz wie bei dem Chlorhydrat, auch davon her, dass der Salzsäuregehalt auf einmal ein so grosser wurde. Ich nahm bei der letzten der drei Lösungen aus dem Grunde einen so hohen Säuregehalt, um, wie bei dem Chlorhydrat, auch hier auf einen Ueberschuss des sauren Salzes zu kommen. Das Verhalten dieses Farbstoffes gegen wechselnde Mengen Salzsäure ist, wie die Tabelle zeigt, ein ganz ähnliches wie bei dem entsprechenden Chlorhydrat. Genau wie bei den in VIII und VI beschriebenen Verbindungen wird dann auch, entsprechend dem sauren Charakter dieser Farbstoffe, die Abnahme der gefärbten Verbindung eine geringe sein müssen, was ja auch in dem Verlauf der Kurve seine Bestätigung findet.

X.

Dimethyldiaethyldiphenyltriamidotriphenylcarbinoldisulfosaures Natron.

Durch nachstehende Schwefelsäurebestimmung wurde der Grad der Reinheit des Farbstoffes festgestellt:
0.3472 g Farbstoff entsprachen 0.2184 g $BaSO_4$ = 0.0299 g S.
Berechnet nach der Formel

mit OH	ohne OH	gefunden
8.607 %	8.802 %	8.612 % S.
Differenz		
0.011 —	0.190 % —.	

Konstante für den Farbstoff.

In 250 ccm 50 % Alkohols wurden 0.0265 g Farbstoff gelöst und folgende Lösungen hergestellt:

				Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm	Lösung	20 ccm	Alkohol	0.005048
1 „	„	15 „	„	0.006625
1 „	„	10 „	„	0.009636.

Das Resultat der Beobachtungen war:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.4407	0.2509	1.7568	0.01145	0.02059
0.5739	0.3207	1.7889	0.01154	0.02066
0.8395	0.4664	1.8000	0.01148	0.02066
		Mittel	0.01149	0.02064.

Das Mittel aus den drei Beobachtungen nahm ich, der guten Uebereinstimmung wegen, als Konstante für das einfachsaure Salz an. Mit Lösung 0.009636 g Farbstoff im Liter wurde die Absorptionskurve bestimmt.

Konstante für das saure Salz.

Die zur Lösung von 0.0145 g Farbstoff verwendete Säure hatte einen Gehalt von 436.44 HCl im Liter. 50 ccm Säure enthielten obige Mengen Farbstoff und die daraus hergestellten Conzentrationen hatten folgende Zusammensetzung:

	Gehalt an Farbstoff pr. Ltr.
1 ccm Lösung 10 ccm Salzsäure	0.026464
1 „ „ 15 „ „	0.018124
1 „ „ 5 „ „	0.048333.

Die Beobachtungen ergaben:

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
0.2540	0.5850	0.4343	0.1038	0.04507
0.1789	0.3995	0.4514	0.1008	0.04549
0.4669	1.0628	0.4393	0.1035	0.04548
		Mittel	0.1027	0.04534.

Die zur Ueberführung in saures Salz angewendete Säure genügte, wie die Konstanten zeigen, auch hier. Berechnete ich nun mit Hülfe dieser Resultate den Gehalt an einfachsaurem und saurem Salze, so ergaben sich folgende Werte:

Angewendete Menge Farbstoff	Gefundene Menge	Differenz
0.005048	0.004958	+ 0.00010
0.006625	0.006622	+ 0.000003
0.009636	0.009540	— 0.000096.

Saures Salz.		
0.02646	0.02701	— 0.00054
0.01812	0.01811	+ 0.00002
0.03833	0.04894	— 0.00061.

Wegen der guten Uebereinstimmung der angewendeten Mengen mit den gefundenen konnte ich die Konstanten zur Berechnung der verschiedenen Salze in Gemischen benützen.

Zur Herstellung solcher Gemische löste ich mir 0.0150 g Farbstoff in 50 ccm meiner alkoholischen Salzsäure und wählte folgende Mischungsverhältnisse:

	Gehalt an Farbstoff	Gehalt an Salzsäure pr. Ltr.
1 ccm Lösung 9 ccm Alkohol	0.0300	75.737
1 „ „ 6 „ „ 3 ccm HCl	0.0300	302.950
1 „ „ 5 „ „ 4 „ „	0.0300	454.425.

Ebenso, wie bei dem vorher untersuchten Farbstoffe, wurde hier, trotz der geringeren Conzentration, keine rotgelbe Färbung beobachtet, sondern sogar eine mehr blaugrüne. Letzteres wies darauf hin, jedenfalls nur ein Gemisch von einfachsaurem Salz und höchstens farblosem Salze zu haben. Es ist dieses noch saurere Verhalten wohl auf den Eintritt eines zweiten sulfosauren Natron-Molekels zurückzuführen.

Durch die folgenden Beobachtungen wurde die vermutete grössere Acidität dieses Farbstoffes auch bestätigt.

$\alpha = 55$ e	$\alpha = 70$ e	55 : 70	A (55)	A (70)
1.7418	0.7911	2.2018	0.01723	0.0379
0.3685	0.1462	2.5219	0.08141	0.12053
0.3774	0.1569	2.2793	0.08393	0.1913.

Hiernach der Gehalt der verschiedenen Salze berechnet ergiebt:

Angewendete Menge	Berechnete Menge		Differenz als
Farbstoff	einfachsaures Salz	saures Salz	farblose Verbindung
0.0300	0.02119	0.0000	0.00881
0.0300	0.00463	0.0000	0.02537
0.0300	0.00439	0.0000	0.02561.

In Prozenten:

Einfachsaures Salz	saures Salz	farblose Verbindung
70.643 %	0.00 %	29.357 %
15.426 %	0.00 %	84.574 %
14.628 %	0.00 %	85.372 %.

Eine Betrachtung der Tabelle und der Kurven zeigt uns, dass das Ergebnis dieser Untersuchungen meiner Vermutung entsprach. Es ist bei dem vorherrschend sauren Charakter dieses Farbstoffes, bedingt durch den Eintritt einer zweiten Sulfogruppe, der Fall eingetreten, dass auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure kein saures Salz mehr gebildet werden konnte. Auch die Abweichung der Konstanten von den übrigen in dieser Gruppe untersuchten Farbstoffen zeigt die grosse Acidität dieses Präparates an. Der Verlauf der Kurven für das Fuchsin ähnelt dem des entsprechenden Chlorhydrates.

Eine Zusammenstellung der gefundenen Resultate wie bei den Chlorhydraten zeigt auch hier im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht eine Zunahme der Konstanten für den Farbstoff.

	Fuchsin	Saures Salz
Pentamethylmonobenzyltriamidotriphenylcarbinolsulfosaures Natron	0.02067	0.4103
Tetraaethylmethylphenyltriamidotriphenylcarbinolsulfosaures Natron	0.02676	0.0633
Triaethyltriphenyltriamidotriphenylcarbinolsulfosaures Natron	0.37619	0.4962
Dimethyldiaethyldiphenyltriamidotriphenylcarbinoldisulfosaures Natron	0.02064	0.04534.

Nur das letzte bildet eine Ausnahme, was wohl jedenfalls daran liegt, dass man es hier mit einem disulfosauren Salze zu thun hat. Die niedrige Konstante dieses Farbstoffes stimmt übrigens auch mit den in der Praxis gemachten Erfahrungen überein. Es ist nachgewiesen, dass ein weiterer Eintritt einer Sulfogruppe die Intensität des Farbstoffes eher schwächt als stärkt. Die Konstanten für die sulfosauren Salze liegen alle höher als bei den Chlorhydraten. Was die Konstanten für die sauren Salze anbelangt, so scheinen dieselben sich in gewissem Sinne nach den Farbstoffen zu richten. Das plötzliche Steigen der Konstanten der letzteren zieht auch ein Steigen des sauren Salzes nach sich, doch findet auch hier im grossen und ganzen eine Abnahme des sauren Salzes wie bei den Chlorhydraten statt.

Unterwirft man die auf Tabelle I befindlichen Absorptionskurven der Fuchsine einer genaueren Betrachtung, so sieht man, dass diesselben durchweg höher liegen, als bei den Sulfosalzen. Die Kurven stellen die Werte von $\frac{1}{A} = D$ für die Conzentration 1 dar,

d. h. die Schichtendicke solcher Lösungen mit 1 g im Liter, welche die Intensität des durchgehenden Lichtes auf $^1/_{10}$ herabdrücken würde, sind also geradezu ein Mass für die durchgelassene Farbe. Aus der Tabelle I geht hervor, dass die Fuchsine, welche die Methyl- und Aethyl-Gruppen enthalten, bei Alhidade 50, also etwas hinter der D Linie noch viel mehr Licht hindurch lassen, als diejenigen, bei denen eine Substitution durch die Phenylgruppen stattgefunden hat. Im Rot und Blaugrün ist die Absorption eine grössere wie im Gelb. Die sauren Salze zeigen die geringste Absorption im Rot und diese steigt dann ziemlich gleichmässig nach Grün und Blau zu. Je schwächer nämlich die Lichtabsorption ist, um so grösser ist die Konstante A. Da nun A bei den Sulfosalzen höher gefunden worden ist, als bei den entsprechenden Chlorhydraten, so müssen letztere auch eine grössere Intensität der Farbe besitzen. Ein genaueres Verhalten der Farbstoffe innerhalb der Chlorhydrate und Sulfosalze konnte deshalb nicht festgestellt werden, da die Absorption der Fuchsine nicht durchweg bei gleichen Alhidadenorten beobachtet werden konnte. Der aus Tabelle II zu ersehende abweichende Verlauf der Kurven VI, VIII und IX lässt sich dadurch erklären, dass bei diesen Farbstoffen der saure Charakter im Verhältnis zu den übrigen ein ungemein grosser ist. Der unter VI beschriebene ist der sauerste der Chlorhydrate, während VIII und IX die sauersten der Sulfosalze sind. Den letzten der Farbstoffe kann man zu einem Vergleich der Curven deshalb kaum heranziehen, da derselbe als disulfosaures Salz überhaupt ein anderes Verhalten zeigt.

Zum Schluss wollen wir versuchen, uns an der Hand der Beobachtungen ein Bild von den chemischen Vorgängen zu machen, welche bei der Einwirkung eines Gemisches von Alkohol und Salzsäure auf die Farbstoffe vor sich gehen.

Geht man, wie dies bei den Beobachtungen auch der Fall war, von dem sauren Salze aus, so wissen wir nach den Untersuchungen von *Rosenstiehl,* dass dasselbe vier Atome Chlor enthält, weshalb ihm dieser Beobachter die Formel

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{HCl\,NH_2\,C_6\,H_4}\\ \mathrm{HCl\,NH_2\,C_6\,H_4}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{C} \left\langle\begin{matrix}\mathrm{C_6\,H_4\,NH_2\,HCl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$

beilegt.

Nehmen wir ferner mit ihm an, dass die Farbstoffe Chloride tertiärer Alkohole seien, so wird sich der Vorgang auf Zusatz von

Alkoholl zu dem sauren Salze in ungefähr folgender Weise gestalten. Zunächst wird die nicht sehr fest gebundene Salzsäure abgespalten werden und sich das Chlorid d. i. das Fuchsin bilden. Bei anderen Farbstoffmolekeln wird ausserdem noch eine Verseifung eintreten, da ja die tertiären Chloride leicht durch Säure enthaltendes Wasser zersetzt werden. Demnach ist es nach meinen Untersuchungen nicht auffallend, dass neben gefärbtem Chlorid sich auch ziemlich viel farbloses Carbinol befindet. Je nach der angewendeten Menge Farbstoff, Alkohol und Säure und je nach der Basicität oder Acidität der Farbstoffe wird der Gehalt bei den verschiedenen Verbindungen auch verschieden sein. Lässt man mehr Säure auf die entstandenen Verbindungen einwirken, so werden die farblosen Carbinole allmählig wieder in gefärbte Chloride und saure Salze übergehen. Wie Salze mit vier Chlor-Atomen nachgewiesen sind, so könnte man wohl auch annehmen, dass bei dem allmähligen Uebergange in saures Salz auch solche mit zwei oder drei Atomen Chlor existieren können. Es wäre daher auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dem farblosen Salze des Parafuchsins die Formel

$$\begin{matrix} HCl\ NH_2\ C_6\ H_4 \\ HCl\ NH_2\ C_6\ H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6\ H_4\ NH_2\ HCl \\ OH \end{matrix}$$

zukäme.

Man müsste nur noch nachzuweisen versuchen, ob bei Zusatz des wässerigen Alkohols blos eine Verseifung des sauren Salzes einträte, oder ob auch die an den Amidogruppen angelagerte Salzsäure losgerissen würde.

Wie dem aber auch sei, so scheinen die von mir beobachteten Erscheinungen nach der *Rosenstiehl*'schen Auffassung sich einfacher zu erklären als nach der *Fischer*'schen, die das saure Salz des Parafuchsins als

$$\begin{matrix} HCl\ NH_2\ C_6\ H_4 \\ HCl\ NH_2\ C_6\ H_4 \end{matrix} > C = C_6\ H_3 = NH_2[HCl]$$

auffasst und das Parafuchsin als

$$\begin{matrix} NH_2\ C_6\ H_4 \\ NH_2\ C_6\ H_4 \end{matrix} > C = C_6\ H_3 = NH\ HCl.$$

Es ist nach dieser Anschauung nicht recht erfindlich, was dann die farblose Verbindung sein soll.

Werte zu Tafel I.

Fuchsine

Farbstoff und Conzentration.	Alhidaden-stellung	ε	$\frac{\varepsilon}{c}$
I.	30	0.09	19.85
	40	0.63	139.6
c = 0.004554 g	47	0.56	124.2
im Liter	55	0.47	103.4
	79	0.21	46.2
II.	30	0.10	44.52
	47	0.30	133.50
	74	0.12	53.43
c = 0.002246	79	0.11	48.97
	90	0.07	31.16
III.	30	9.09	23.18
	40	0.80	206.1
	60	0.64	164.8
c = 0.003882	77	0.42	108.2
	85	0.18	46.37
	100	0.11	28.30
IV.	30	0.06	15.69
	40	0.60	156.9
	55	0.53	139.6
c = 0.003824	74	0.20	52.30
	85	0.11	28.76

Saure Salze.

Farbsloff und Conzentration.	Alhidaden-stellung	ε	$\frac{\varepsilon}{c}$
I.	40	0.19	3 35
	47	0.29	5.12
c = 0.05667 g	55	0.56	9.88
im Liter	74	1.16	20.57
	79	1.48	26.12
II.	30	0.07	0.15
	47	0.09	0.19
	74	0.25	0.42
c = 0.47367	79	0.33	0.69
	100	0.75	1.58
III.	47	0.067	0.15
	60	0.24	0.52
	74	1.15	2.51
c = 0.45833	79	1.66	3.62
	85	2.07	4.53
IV.	40	0.078	1.17
	47	0.21	3.15
	55	0.41	6.16
c = 0.06658	74	1.33	20.08
	79	1.70	25.54
	85	1.95	29.30.

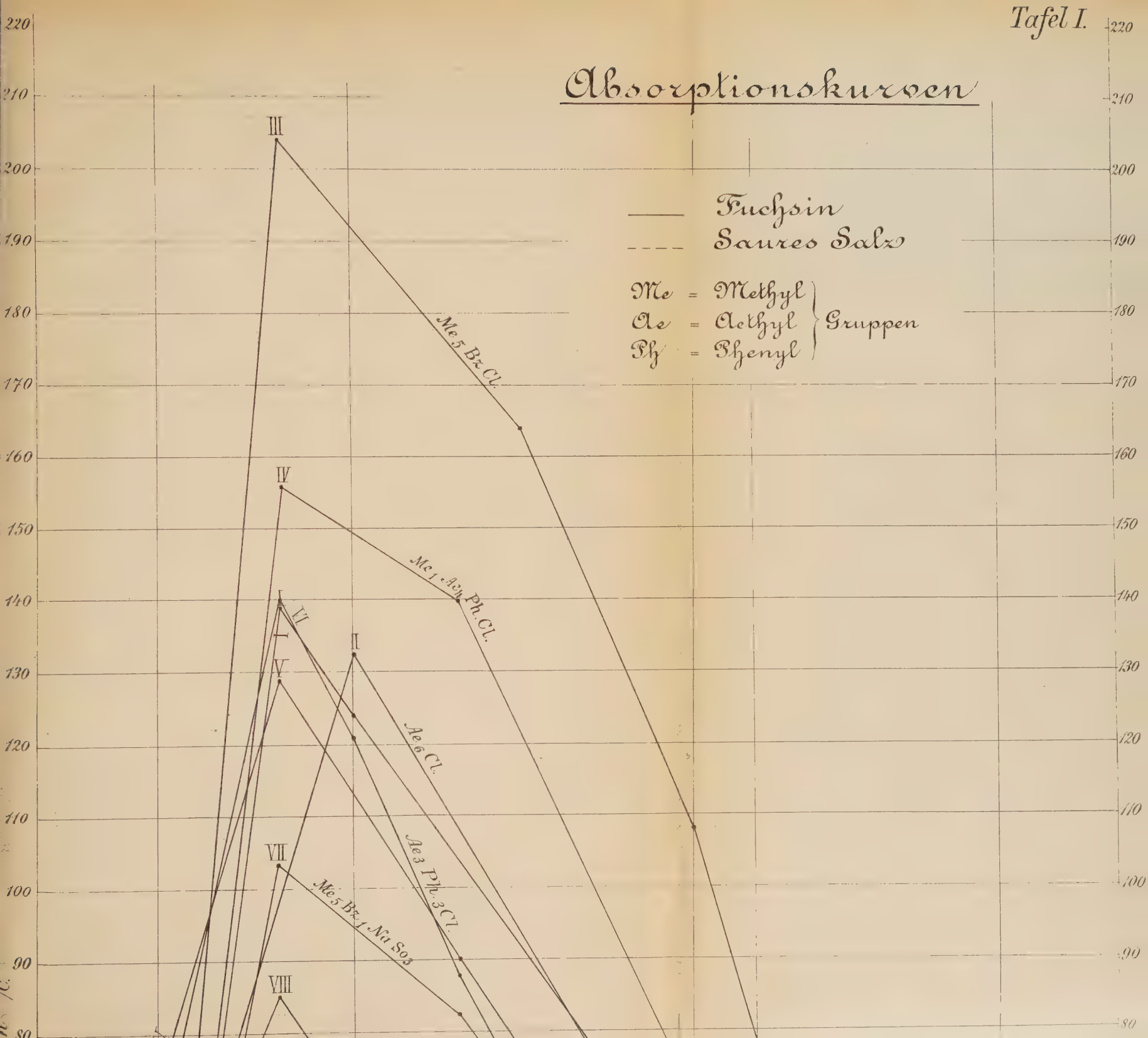
V. c = 0.003882	30	0.29	74.70	V. c = 0.025838	40	0.16	6.19
	40	0.50	128.8		47	0.18	6.96
	55	0.35	90.15		55	0.26	10.00
	74	0.15	38.63		74	0.64	24.7
	85	0.11	28.33		79	0.75	29.03
					85	0.92	35.6
VI. c = 0.005638	30	0.37	65.63	VI. c = 0.02429	30	0.12	4.94
	40	0.79	140.1		40	0.13	5.35
	47	0.66	117.1		47	0.16	6.58
	55	0.50	88.6		55	0.18	7.41
	74	0.16	28.37		74	0.45	18.52
	80	0.12	21.28		79	0.48	19.76
VII. c = 0.004909	30	0.08	16.50	VII. c = 0.02216	47	0.057	0.26
	40	0.51	103.09		55	0.15	0.68
	55	0.39	79.5		74	0.62	2.79
	74	0.19	38.7		79	0.84	3.79
	85	0.11	22.41				
VIII. c = 0.00646	30	0.29	44.89	VIII. c = 0 0936	40	0.11	1.17
	40	0.55	85.2		47	0.19	2.03
	55	0.31	47.89		55	0.36	3.84
	74	0.19	29.41		74	0.89	9.95
	85	0.10	15.48		79	1.16	12.49
IX. c = 0.1380	30	0.30	2.174	IX. c = 0.17073	40	0.15	0.88
	40	1.13	8.18		47	0.16	0.94
	55	0.88	6.37		55	0.23	1.34
	74	0.36	2.60		74	0.49	2.87
	79	0.20	1.45		79	0.76	4 45
	90	0.13	0.94				
X. c = 0.0990	30	0.35	3.53	X. c = 0.04833	40	0.24	4.96
	40	1.10	11.3		47	0.30	6.21
	55	0.99	10.0		55	0.46	9.51
	79	0.41	4.14		74	0.85	17.59
	90	0.26	2.62		79	1.19	24.62.

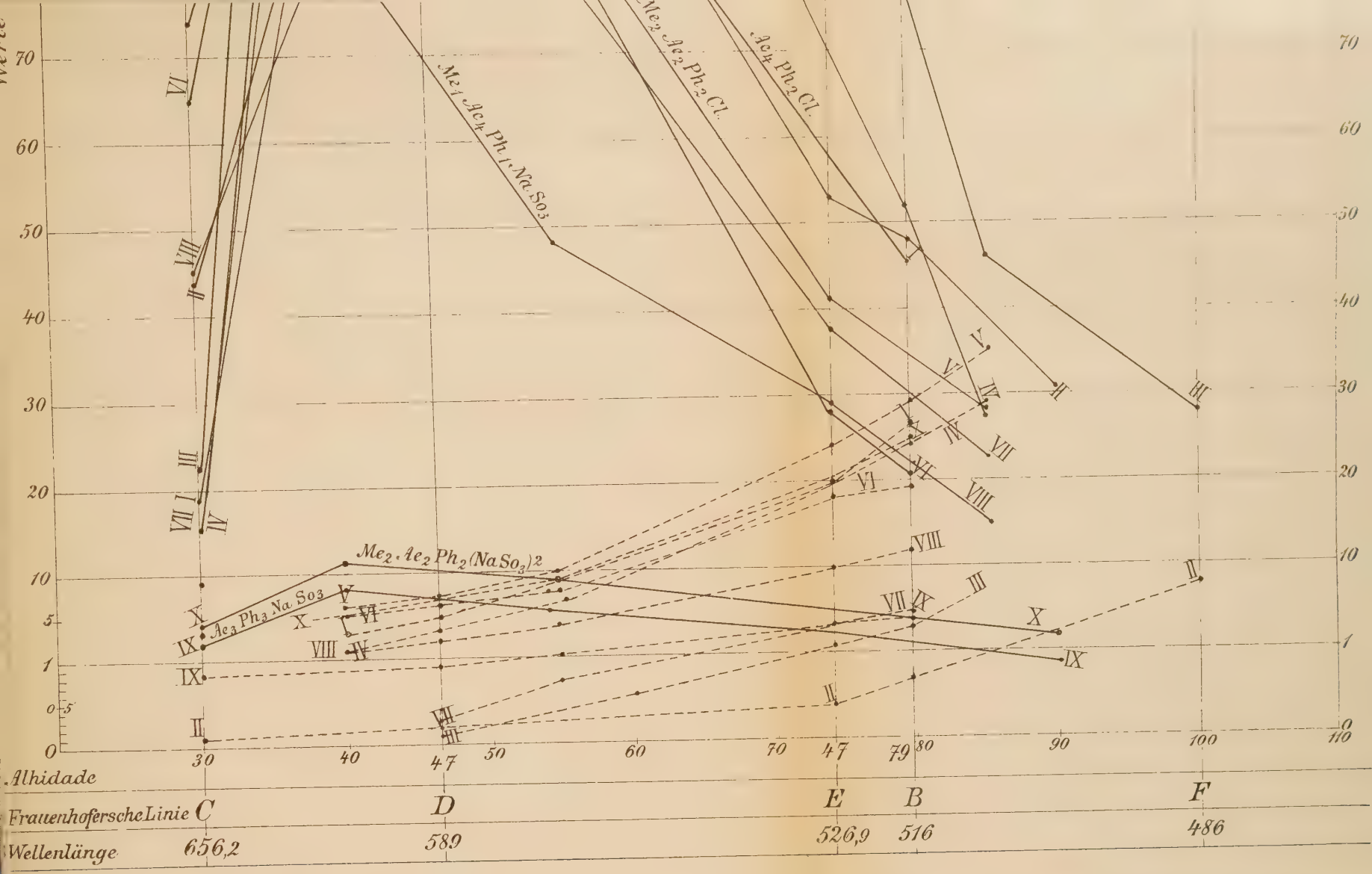
Druckfehler.

Seite	11	Zeile	14	von	oben	0.1315 statt 0.01315.
„	18	„	8	„	„	ergab „ ergiebt.
„	„	„	11	„	„	ausgerechneten statt ausgerechnete.
„	21	„	5	„	„	Absorptionskurve statt Apsorbtionskurve.
„	„	„	5	„	„	zeigt statt geigt.
„	„	„	11	„	„	Fuchsin statt Fuchsinn.
„	23	„	19	„	„	hatte statt hatten.
„	25	„	6	„	„	freiem statt freien.
„	„	„	14	„	„	Chlorhydrat statt Clorhydrat.
„	28	„	5	„	„	0.0131 statt 0.0141.
„	32	„	8	„	unten	soll statt sollen.
„	„	„	6	„	„	0.1038 statt 0.1058.
	38	„	14	„	oben	hinter besass ein Kolon.
„	„	„	15	soll heissen 0.0451 g $BaSO_4$ = 0.00619 g Schwefel.		
„	40	„	13	„	„	Gehalt an Farbstoff und Salzsäure im Liter.
„	44	„	9	von	oben	Kurve statt Kurven.
„	45	„	14	„	„	letztere statt letzeren.

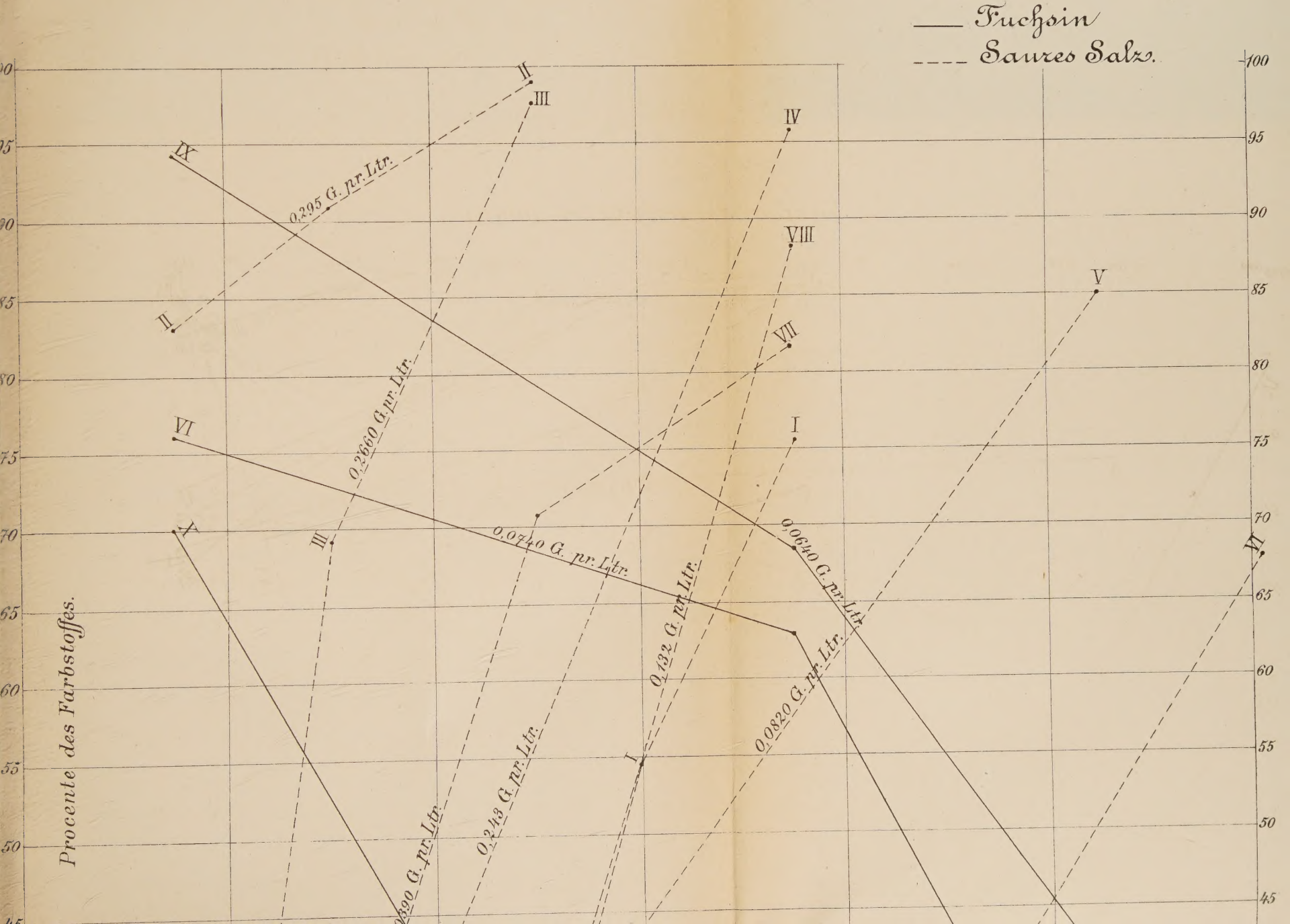
Auf Tabelle I an Stelle von B ein b.

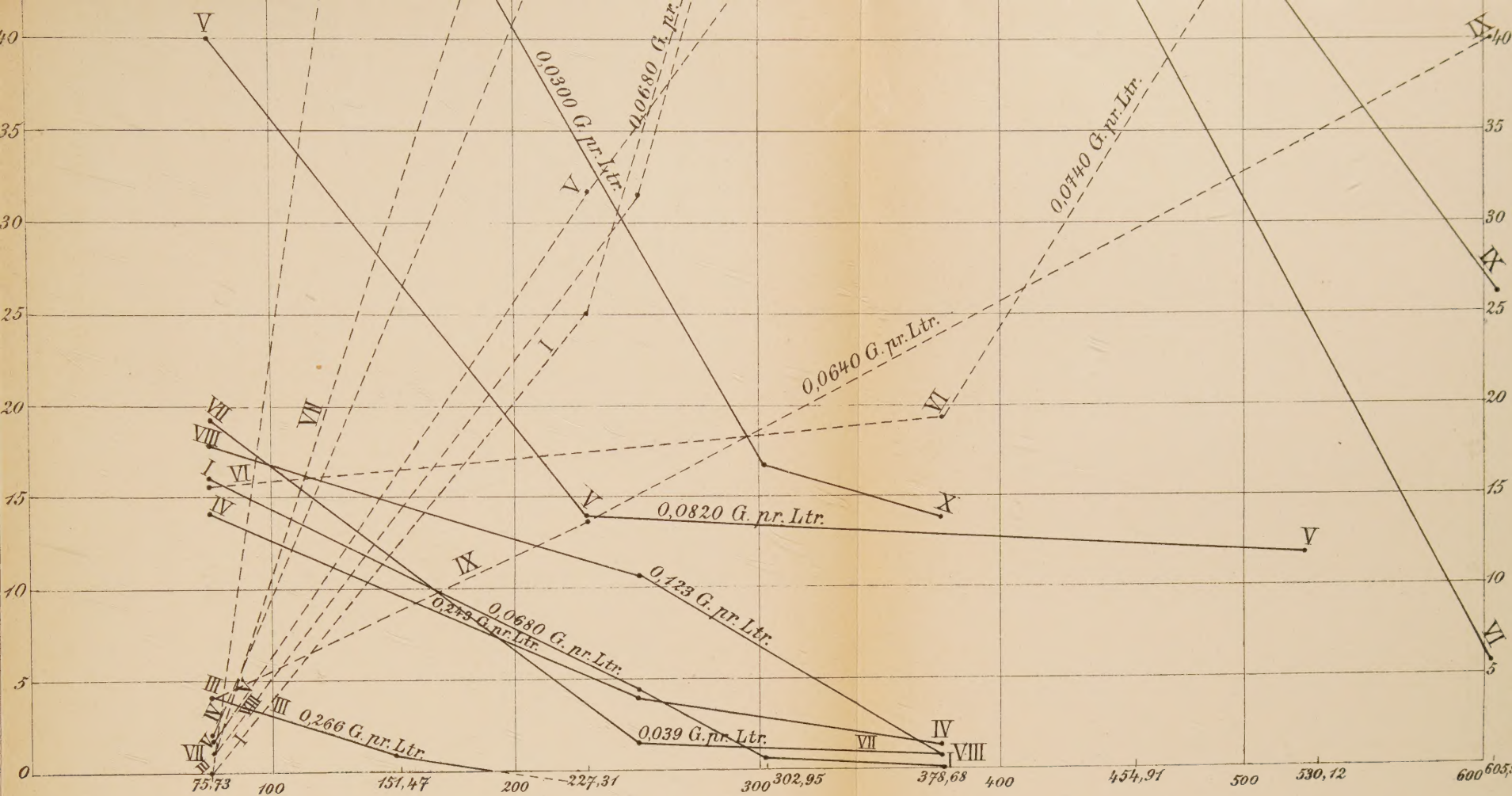
Absorptionskurven




Me₂ · Ae₂ Ph₂ (Na So₃)₂
Ae₂ Ph₂ Na So₃
Me₂ Ae₂ Ph₂ Cl.
Ae₄ Ph₂ Cl.
Me₂ Ae₄ Ph₁ Na So₃
Alhidade
Frauenhofersche Linie C D E B F
Wellenlänge 656,2 589 526,9 516 486

Kurven für die Zu- und Abnahme der Fuchsine und sauren Salze.





Gehalt an Salzsäure im Liter.